

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Донцова Тетяна Анатоліївна

УДК 546.05+546.8+66.0+66.067

**МЕТАЛОКСИДНІ НАНОМАТЕРІАЛИ ТА
НАНОКОМПОЗИТИ ЕКОЛОГІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

05.17.01 – Технологія неорганічних речовин

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант:

доктор технічних наук, професор

Астрелін Ігор Михайлович

Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут

імені Ігоря Сікорського",

декан хіміко-технологічного факультету

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор

Суворін Олександр Вікторович

Східноукраїнський національний університет

ім. В. Даля (м. Сєвєродонецьк),

завідувач кафедри хімічної інженерії та екології

доктор технічних наук, професор

Верещак Віктор Григорович

Український державний хіміко-технологічний
університет (м. Дніпро),

професор кафедри технології неорганічних речовин
та екології

доктор хімічних наук,

старший науковий співробітник

Малетін Юрій Андрійович

Інститут сорбції та проблем ендоекології (м. Київ),

завідувач відділу нанорозмірних вуглецевих
матеріалів для акумулювання енергії

Захист відбудеться «21» квітня 2021 р. о 14³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 при Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", за адресою: 03056, Київ 56, пр. Перемоги, 37, корпус № 4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", 03056, Київ 56, пр. Перемоги, 37.

Автореферат розіслано «18» березня 2021 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

кандидат технічних наук, доцент



I.V. Косогіна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. Розробка нових матеріалів є актуальним завданням як прикладної, так і фундаментальної наук та відноситься до пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки в Україні. Серед них особливе місце займають матеріали екологічного призначення, створення яких зазвичай базується або на вдосконаленні існуючих шляхом їх модифікування, або на залученні нових підходів в процесі їх синтезу. Як один із сучасних та далекосяжних підходів до отримання ефективних та новітніх сорбційних та (фото)каталітичних матеріалів на сьогодні розглядаються нанотехнології, за допомогою яких можлива цілеспрямована зміна та регулювання структурних та фізико-хімічних властивостей речовин. Окрім цього, модифікування існуючих сорбційно-каталітичних матеріалів різними наночастинок також є перспективним напрямком створення новітніх матеріалів.

В останній час для одержання наноматеріалів поліфункціонального призначення розглядають нанокристалічні оксиди металів. Вони складають важливий клас неорганічних речовин через велике різноманіття матеріалів на їх основі та можливість впливу на їх електронну структуру, фізико-хімічні та електромагнітні властивості. Також вважається, що наноструктурні матеріали, зокрема на основі TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 , є перспективними для вирішення багатьох екологічних проблем, а саме, при видаленні органічних та неорганічних забруднювачів з водних об'єктів, моніторингу повітряного середовища тощо. Але особливо актуальним є створення нанокомпозитів на їх основі, адже такий підхід дозволить отримати новітні матеріали з унікальними властивостями за рахунок появи в них синергетичних ефектів.

Натомість, незважаючи на існуючі у сучасній науковій літературі успіхи стосовно одержання різноманітних металоксидних наноматеріалів, все ще актуальними є дослідження стосовно синтезу новітніх ефективних наноматеріалів та нанокомпозитів на основі TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 для екологічних застосувань з подальшою розробкою відповідних технологічних схем. У цьому сенсі відкритим з прикладної точки зору залишається питання вибору методу отримання нанодисперсних оксидів металів і композитів на їх основі, що дозволить одержувати ефективні адсорбенти, фотокаталізатори та каталітичні шари хеморезистивних газових сенсорів тощо. Узагальнення теоретичних та експериментальних даних стосовно умов проведення і технологічних особливостей синтезу та дослідження їх фізико-хімічних та сорбційно-(фото)каталітичних властивостей дозволить виготовляти на основі нанодисперсних оксидів металів ефективні наноматеріали та нанокомпозити екологічного призначення.

Таким чином, розробка наукових засад отримання новітніх ефективних металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів з регульованою структурою та фізико-хімічними властивостями для екологічних застосувань є важливим науково-технічним завданням, вирішення якого дозволить розробити вітчизняні хімічні технології їх синтезу та запропонувати технологічні засади їх ефективного використання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках НДР: 2519ф «Фундаментальні засади створення новітніх методів синтезу

нанокомпозитних та наноструктурованих матеріалів з заданими функціональними властивостями (Комплексний проект)» (2012-2014 рр., № держреєстрації 0112U000297); 2801п «Каталітичні системи на основі нанорозмірних оксидів металів для специфічних методів очищення стічних вод» (2014-2015 рр., № держреєстрації 0115U002322); 2209п «Сенсорні засоби моніторингу довкілля та технологічні засади очищення водного середовища на основі новітніх нанодисперсних адсорбційних матеріалів» (2019-2020 рр., № держреєстрації 0119U001068); 2204п «Новітні ефективні технології кондиціювання біохімічно оброблених стічних вод для повторного промислового використання» (2019-2020 рр., № держреєстрації 0119U001067); міжнародного українсько-білоруського проекту «Гетерогенні металоксидні каталізатори для очищення стічних вод від органічних сполук» (2017-2018 рр., № держреєстрації 0118U004596); міжнародного українсько-індійського проекту «Розробка методу визначення якості ґрунтів системою e-nose» (2019-2020 рр., № держреєстрації 0120U103593).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягала у розвитку наукових засад створення новітніх ефективних адсорбційних та каталітичних наноматеріалів та нанокомпозитів на основі TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 для екологічних застосувань та у розробці уніфікованої технологічної схеми отримання металоксидних наноматеріалів, обґрунтуванні технологічних параметрів одержання монокристалічних наноструктур різної морфології, технологічні схеми одержання нанокомпозитів.

Для досягнення поставленої *мети* треба було вирішити такі *завдання*:

1. Провести детальний аналіз існуючих технологій одержання металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів екологічного призначення.
2. Встановити взаємозв'язок між методом синтезу, його параметрами та фізико-хімічними властивостями наноматеріалів на основі TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 .
3. Узагальнити закономірності впливу температури, типу прекурсору та реакційного середовища на фазовий склад, структурні характеристики, сорбційно-фотокаталітичні властивості і вольт-амперні характеристики обраних металоксидних наноматеріалів.
4. Дослідити вплив модифікаторів на властивості оксидів металів та встановити особливості створення нанокомпозитів на основі TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 .
5. Визначити (ад)сорбційно-фотокаталітичні і електричні властивості металоксидних та композитних матеріалів та провести їх порівняльний аналіз.
6. Розробити наукові засади спрямованого синтезу наноматеріалів і нанокомпозитів на основі TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 екологічного призначення в залежності від цільового використання.
7. Розробити економічну та екологічно доцільну уніфіковану схему отримання TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 , технологічні режими одержання наноструктур різної морфології, технологічні схеми створення металоксидних нанокомпозитів.

Об'єкт дослідження – процеси синтезу наноматеріалів та нанокомпозитів на основі TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 .

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності отримання наноматеріалів та нанокомпозитів на основі TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 , їх поверхневі, структурні та текстурні характеристики, фізико-хімічні та сорбційно-(фото)каталітичні властивості наноматеріалів та нанокомпозитів на основі TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 , технологічні параметри одержання металоксидних наноматеріалів.

Методи дослідження. Структурно-адсорбційні дослідження наноматеріалів та нанокompозитів проведені низькотемпературною адсорбцією-десорбцією азоту (Quantachrome® Autosorb, Quantachrome Instruments). Фізико-хімічні властивості металоксидних матеріалів вивчені термічним методом аналізу (Derivatograf Q-1500, Paulik-Erdey), методами рентгенофазового, рентгеноструктурного (Ultima IV, Rigaku) та рентгенофлюоресцентного (EXPERT 3L, INAM) аналізів, просвічуючою (ПЭМ 100-01, Selmi) та скануючою (РЭМ 106И, Selmi) електронною мікроскопією, ІЧ-спектроскопією (Thermo Nicolet Nexus FTIR, Thermo Fisher Scientific), Раман-спектроскопією (InVia Reflex Raman Spectrometer, Renishaw), рентгенівською фотоелектронною спектроскопією (Kratos AXIS 165). Сорбційні, фотокаталітичні, оптичні, електричні та магнітні властивості металоксидних наноматеріалів та нанокompозитів досліджені методами спектрофотометрії, потенціометрії, титриметрії, квазірівноважної термогравіметрії, балістичним методом Штейнберга, мессбауерівською спектроскопією, шляхом аналізу вольт-амперних характеристик. Математичну обробку отриманих експериментальних даних здійснено у середовищі прикладних програм Microsoft Office 2013, OMNIC, Origin 8.0, «MetaSpec Pro» тощо.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі одержано наступні нові наукові результати:

- розроблено та науково обґрунтовано засади синтезу новітніх металоксидних наноматеріалів та нанокompозитних матеріалів із заданими властивостями, зокрема, матеріалів на основі TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 для підвищення екологічної безпеки водних об'єктів та атмосферного повітря;

- вперше експериментально встановлено взаємозв'язок між технологічними параметрами синтезу (гомогенне осадження, золь-гель і гідротермальний методи) та фазовим складом і розмірами кристалітів наноматеріалів на основі TiO_2 і ZrO_2 , що відкриває можливість отримання наноматеріалів із заданими властивостями;

- розвинуто наукові уявлення стосовно процесів одержання металоксидних наноматеріалів та нанокompозитів методами хімічного осадження, гідротермальним та золь-гель синтезами, методом CVD та встановлено параметри, які суттєво впливають на фазовий склад, кристалічність, структуру наноматеріалів та їх текстурні характеристики в широких діапазонах;

- вперше експериментально визначено вплив типу прекурсору стануму (IV) оксиду (хлориди Sn (II) та Sn (IV)) на утворення TiO_2 - SnO_2 системи в процесі гідротермального синтезу, ґрунтуючись на якому встановлено умови їх отримання як нанокompозитів, так і твердих розчинів;

- запропоновано модифікування наноматеріалів на основі TiO_2 і SnO_2 рідкісноземельними металами (оксидами ітрію, ніобію, гадолінію, ербію), яке дозволило значно збільшити фотокаталітичну активність TiO_2 до барвників та антибіотиків, а у випадку SnO_2 – хеморезистивну чутливість до ізопропанолу та NO_2 ;

- вперше експериментально доведено, що фотокаталітична активність нанокompозитів на основі титану (IV) оксиду залежить від різниці між значеннями ширини забороненої зони TiO_2 та напівпровідникової фази, яка входить до складу нанокompозиту: чим вона більша, тим краща фотокаталітична активність титану (IV) оксиду до барвників різної природи;

- науково обґрунтовано та експериментально доведено синергетичний ефект для нанокompозитів: «Активоване вугілля- ZrO_2 », «Сапоніт- Fe_3O_4 » та «Багатошарові вуглецеві нанотрубки- SnO_2 », який пов'язаний з покращенням

пористої структури в нанокompозитних матеріалах та з утворенням численної кількості кислотно-основних центрів на їх поверхні у порівнянні з окремими фазами нанокompозитів, що відкриває новий напрям створенні сорбентів та (фото)каталізаторів.

Практичне значення отриманих результатів. Запропоновано способи синтезу наноматеріалів TiO_2 та ZrO_2 , монокристалічних наноструктур SnO_2 різної морфології та розроблені рекомендації щодо їх спрямованого синтезу з урахуванням цільового призначення. Розроблено уніфіковану схему отримання металоксидних наноматеріалів та обґрунтовано її економічну раціональність, яка дозволяє послідовно отримувати усі чотири оксиди металів – TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 . Розроблено принципові технологічні схеми синтезу нанокompозитів: активоване вугілля- ZrO_2 та Сапоніт- Fe_3O_4 , які є простими та легкокеруваними.

Наукові положення, а також результати експериментальних досліджень використано в навчальних курсах «Інноваційні неорганічні технології», «Структурна неорганічна хімія» та «Нанотехнології у фармацевтичній та медичній галузях» при підготовці бакалаврів та магістрів на кафедрі ТНР, В та ЗХТ КПІ ім. Сікорського за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія. Опубліковано 3 підручника, один з них англійською мовою. Новизну розробок захищено 10 патентами України на корисну модель.

Випробування та впровадження синтезованих металоксидних наноматеріалів та нанокompозитів пройшли на ПрАТ НТЦ «УКРВОДБЕЗПЕКА» (м. Київ), ТОВ «ЛІТО» (м. Київ), ТОВ «Сервісний центр регенерації масел» (м. Київ), ТОВ «УКРХІМАНАЛІЗ» (м. Київ), ТОВ «ФЛЮІДМЕНЕДЖМЕНТ» (м. Київ), ВАТ «ТЕКСТЕРНО, Автомийка «ІНТЕК», ВАТ «КОВАЛЬСЬКА» (м. Київ), ПП «КАНСТАЛЬ» (м. Хмельницький).

Отримані результати можуть бути використані науковцями та інженерами-технологами, викладачами, аспірантами та студентами вищих навчальних закладів, що спеціалізуються в галузі технології неорганічних речовин, зокрема, технології сорбентів та каталізаторів, наноматеріалів, водоочищення, неорганічного матеріалознавства, нанотехнологій тощо.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Хіміко-технологічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського, науковий консультант д.т.н., професор Астрелін Ігор Михайлович. Дисертаційна робота є результатом як самостійних теоретичних та експериментальних досліджень, так і сумісних досліджень за участі аспірантів (Феденко Ю.М., Нагірняк С.В., Макарчук О.В.) та магістрів, науковим керівником або консультантом яких був здобувач. Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні теми, мети та завдань дисертаційної роботи, аналізі сучасних наукових і патентно-інформаційних літературних джерел за темою дисертації, проведенні теоретичних та експериментальних досліджень, аналізі експериментальних результатів, що отримані аспірантами та магістрами, обробці та узагальненні результатів, підготовці наукових публікацій за темою дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні положення роботи представлялись та обговорювались на більше ніж 50 міжнародних науково-технічних конференціях. Основними з них були: 3rd International Summer School "Nanotechnology: from basic research to applied applications" (Yaremche and Lviv, Ukraine, 2014); II Ukrainian-Polish scientific conference "Membrane And Sorption Processes And Technologies" (Kyiv, Ukraine, 2015); International research and practice

Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Lviv, Ukraine, 2015); 4th International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Lviv, Ukraine, 2016); 4th International Conference "Nanotechnologies" (Tbilisi, Georgia, 2016); 1st International Scientific Conference "WaterLand-2016" (Lithuania, 2016); 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties NAP-2017 (Zatoka, Ukraine, 2017); V International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Chernivtsi, Ukraine, 2017); II Симпозіум «Сучасні проблеми нанокаталізу» (NANOCAT 2017, Київ, Україна, 2017); 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties NAP-2018 (Zatoka, Ukraine, 2018); 6th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2018 (Kyiv, Ukraine, 2018); Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2019» (Минск, Республика Беларусь, 2019); 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019 (Lviv, Ukraine, 2019); IV Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста Вода. Фундаментальні, Прикладні Та Промислові Аспекти» (Київ, Україна, 2019); International Research And Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2020 (Lviv, Ukraine, 2020); IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" NAP-2020 (Sumy, Ukraine, 2020).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 50 наукових праць, у тому числі, 33 статті у наукових фахових виданнях (з них 4 статті у виданнях іноземних держав, 16 в іноземних та у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 10 патентів на корисну модель, 7 матеріалів доповідей в збірниках матеріалів міжнародних конференцій, які включені до міжнародних наукометричних баз.

Обсяг та структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел зі 481 найменувань на 36 сторінках і 2 додатків на 30 сторінках. Дисертаційна наукова робота містить 119 рисунків та 69 таблиць. Загальний обсяг дисертації становить 391 сторінки, з них 324 основного тексту.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету й основні задачі роботи, визначено об'єкт і предмет дослідження, наведено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, вказано особистий внесок здобувача, представлено відомості про апробацію роботи і структуру дисертації.

Перший розділ присвячено огляду літературних джерел за темою дисертації. Розглянуто сучасний стан технологій одержання і практичного застосування металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів на основі TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 для вирішення екологічних проблем. Наведено новітні методи одержання металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів. Підкреслено перспективи застосування оксидів металів та їх нанокомпозитів в екологічних цілях та показано переваги використання металоксидних нанокомпозитних структур. Обґрунтовано необхідність проведення подальших досліджень.

У **другому розділі** представлено характеристику вихідних реагентів та матеріалів, наведено методики синтезів наноматеріалів та нанокомпозитів. Для синтезу як наноматеріалів, так й нанокомпозитів використовували методи хімічного осадження (гетерогенне і гомогенне), золь-гель технологію,

гідротермальний синтез, метод CVD. Модифікування індивідуальних металоксидних фаз реалізовували методом просочення та гідротермальним способом.

Перелічено методи характеристизації металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів для визначення їх фізико-хімічних, оптичних, електричних і магнітних властивостей, приведено особливості вимірювання та приладів, що застосовувались для дослідження, й їх похибки. Описано методики визначення адсорбційних характеристик (кінетичні закономірності, ізотерми адсорбції, термодинамічний аналіз адсорбційних взаємодій тощо), фотокаталітичної активності, поверхневих властивостей (точка нульового заряду, ізоіонна точка, обмінні статична і динамічна ємності та кислотно-основні характеристики), вимірювання електричних та каталітичних властивостей наноструктур стануму (IV) оксиду тощо.

У **третьому розділі** представлено характеристизацію наноматеріалів на основі індивідуальних фаз оксидів металів (TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4), одержаних різними методами.

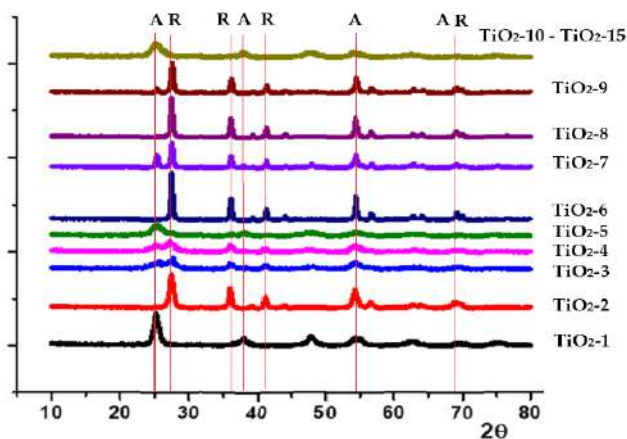


Рис. 1. Дифракційні картини зразків TiO_2

Для встановлення впливу методу синтезу та деяких його параметрів було синтезовано 15 зразків титану (IV) оксиду, які одержано двома методами: гідротермальним (зразок 1) та золь-гель (зразки 2-15). В останньому випадку варіювали типом прекурсору, реакційним середовищем, температурами синтезу та прожарювання.

Аналіз результатів дифракційних досліджень для усіх зразків TiO_2 (Рис. 1) свідчить, що метод синтезу, його параметри та тип прекурсору мають значний вплив на їх фазовий склад та наноструктурність. Отримано як чисті анатазна і рутильна модифікації, так й їх суміші (Таблиця 1). Порівняння даних про розмір кристалітів та фазовий склад зразків дозволило сформулювати закономірність: розмір кристаліту для модифікації рутилу становить 6 нм і вище, а розмір кристаліту анатазної модифікації коливається в діапазоні від 2 нм до 5 нм.

Таблиця 1.

Фазовий склад та структурно-сорбційні характеристики зразків TiO_2

Зразок	Фазовий склад, %	Розмір кристалітів, нм	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	D пор, нм
TiO_2 -1	A (100)	5	37	7,3
TiO_2 -2	R (100)	11	19	4,2
TiO_2 -3	R (84) / A (16)	6 / 2,5	—	—
TiO_2 -4	R (82) / A (18)	5,7 / 3	—	—
TiO_2 -5	A (100)	3	199	3,5
TiO_2 -6	R (100)	14	8	19,7
TiO_2 -7	R (84) / A (16)	17 / 4,5	11	13,1
TiO_2 -8	R (100)	13	13	14,7
TiO_2 -9	R (92) / A (8)	15 / 3	7	22,4
TiO_2 -10	A (100)	2	79	7,6
TiO_2 -11	A (100)	2,7	99	7,2
TiO_2 -12	A (100)	3	78	8,1
TiO_2 -13	A (100)	3,3	85	7,9
TiO_2 -14	A (100)	3,8	87	7,5
TiO_2 -15	A (100)	4,3	107	6,9

Структурно-адсорбційні характеристики зразків TiO_2 також суттєво коливаються: питома поверхня TiO_2 зразків змінюється від $5 \text{ м}^2/\text{г}$ до $199 \text{ м}^2/\text{г}$, але для всіх зразків притаманна мезопориста структура. Зразки TiO_2 , які не прожарювали після синтезів золь-гель методом, мали передбачувано меншу питому поверхню порівняно з прожареними.

Одержані електронні зображення свідчать, що всі отримані зразки TiO_2 це агрегати та агломерати, що складаються з наночастинок розміром від 2 нм до 50 нм. Дослідження ІЧ спектроскопією зразків TiO_2 , що синтезовані з прекурсорів з різним типом аніону (ізопропоксид, хлорид та сульфат), вказують на присутність відповідних аніонів на їх поверхні та, як наслідок, необхідність стадії промивки. Виражена смуга за 440 см^{-1} на деяких ІЧ спектрах вказує на наявність анатазної модифікації, що узгоджується з результатами рентгенофазового аналізу.

Аналіз фізико-хімічних та структурно-адсорбційних характеристик виявив більшу перспективність гідротермального методу для подальшого модифікування та створення нанокомпозитів на основі TiO_2 . Окрім цього для створення нанокомпозитів було обрано й золь-гель метод, за методиками якого синтезовано зразки 2 та 6-9.

Синтез цирконійвмісних наноматеріалів здійснювали гетерогенним і гомогенним (безградієнтним) методами осадження та гідротермальним синтезом. Проведена характеристика отриманих зразків ZrO_2 свідчить про утворення різної фазової композиції: гетерогенним осадженням та гідротермальним синтезом отримуються суміші моноклінної та тетрагональної модифікації. Гомогенним осадженням за температури $300 \text{ }^\circ\text{C}$ одержується аморфна фаза, за $450 \text{ }^\circ\text{C}$ – кубічна модифікація ZrO_2 . Порівняння розмірів кристалітів цирконію (IV) оксиду також дозволило виявити як й у випадку TiO_2 аналогічну закономірність, що підтверджується літературними даними: кубічний ZrO_2 утворюється за розміром кристаліту до 5 нм, його тетрагональна модифікація – від 5 нм до 30 нм, а моноклінна фаза – більше ніж 30 нм. Цікавим є винайдений факт впливу температури прожарювання на питому площу поверхні зразків, отриманих гомогенним методом осадження. Встановлено 2 ділянки на лінеаризованій формі диференційної кривої залежності питомої площі поверхні від температури прожарювання, які свідчать про різні механізми процесу видалення води, та як наслідок формування кінцевої структури. Виходячи з того, що у чистому вигляді застосування цирконію (IV) оксиду як адсорбційного матеріалу є нераціональним через його високу вартість, вибір методу синтезу ZrO_2 здійснювали з точки зору одержання на його основі нанокомпозитів. Порівняння структурних та іонообмінних характеристик усіх отриманих зразків ZrO_2 свідчать про перспективність використання цирконію (IV) оксиду для синтезу нанокомпозиту, отриманого гомогенним методом осадженням ($S_{\text{пит}}=135 \text{ м}^2/\text{г}$, а СОЄ як до катіонів, так й аніонів на порядок вище, аніж у інших зразків ZrO_2).

Нанодисперсний магнетит синтезували методами гетерогенного та гомогенного осадження. Співставлення фазового складу, розміру кристалітів та магнітних характеристик (Таблиця 2) свідчить про їх практичну однаковість, тому для створення магнітних нанокомпозитів обрано найбільш простий метод синтезу – метод гетерогенного осадження (так званий метод Елмора).

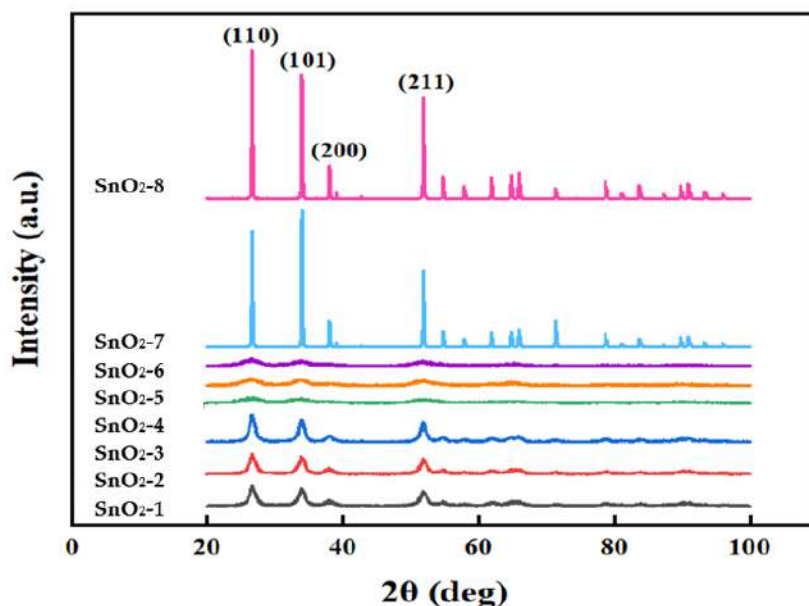
Таблиця 2.

Результати дифракційного методу аналізу та магнітні характеристики зразків магнетиту, одержаних гетерогенним та гомогенним методами синтезу

Зразок	Фазовий склад, %	Розмір кристалітів, нм	σ_s , А·м ² /кг	Нс, Е	Вr, Гс
Fe ₃ O ₄ -1	Fe ₃ O ₄	17	67,4	25	251,5
Fe ₃ O ₄ -2	Fe ₃ O ₄	11	81	80	546,5

Стануму (IV) оксид синтезували золь-гель (зразки 1-3), гідротермальним способами (зразки 4-6) в різних середовищах та CVD методом (зразки 7-8), дифракційні картини яких значно різняться (Рис. 2). Аналіз усіх дифрактограм виявив високий ступінь кристалічності зразків, що отримані CVD методом та невисокий ступінь кристалічності зразків, що одержані гідротермальним синтезом.

В результаті проведених досліджень ІЧ-спектроскопією усіх зразків SnO₂ виявлено смуги поглинання, що: 1) відповідають власним коливанням в структурі каситериту; 2) належать деформаційним коливанням (δ_{OH}) в спиртах в зразках SnO₂, отриманих гідротермальним способом; 3) відносяться до деформаційних коливань води.

Рис. 2. Дифракційні картини зразків SnO₂

Також на усіх ІЧ спектрах присутні коливання за 1065 см⁻¹, 1387 см⁻¹, 1561 см⁻¹, 2857 см⁻¹ та 2926 см⁻¹, які належать адсорбованим молекулам газів (O₂ та CO₂). Виявлена в спектрі SnO₂-7, отриманого CVD методом, сильна смуга коливань за 563 см⁻¹ згідно літературних даних притаманна одновимірним структурам SnO₂.

Таким чином, було додатково проведені дослідження зразків SnO₂, отриманих CVD методом, електронною мікроскопією, Раман спектроскопією та методом XPS.

Одержані електронні зображення (Рис. 3(а)) підтверджують утворення SnO₂ різної морфології (зразок SnO₂-7 у вигляді 1D структур, а зразок SnO₂-8 у вигляді 0D частинок) при використанні CVD методу за різної швидкості нагріву під час синтезу, що становило 20 К/хв і 80 К/хв, відповідно.

Проведені порівняння їх властивостей дифракційними методами дослідження (Рис.2), Раман спектроскопією та методом XPS (Рис. 3(б) і Рис. 3 (в)) свідчать про єдину відмінність на дифрактограмах – спостерігається різна інтенсивність піків <110> та <101>. Отже, варіювання швидкості нагріву під час синтезу методом CVD дозволяє отримати наноструктури SnO₂ різної морфології.

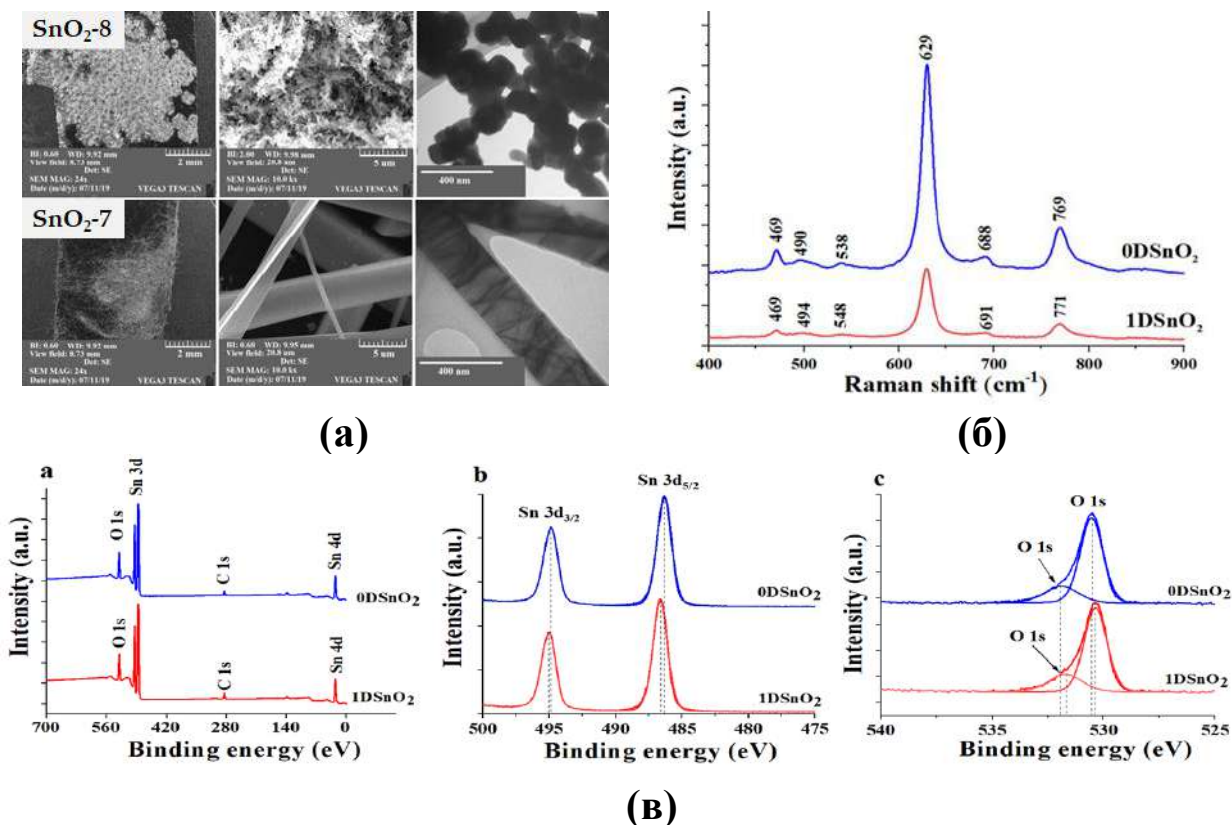


Рис. 3. СЕМ та ПЕМ зображення (а), Раман (б) та XPS (в) спектри зразків SnO₂, що синтезовані CVD методом

Встановлено взаємозв'язок між методами синтезу, їх параметрами та структурно-адсорбційними характеристиками зразків SnO₂ (Рис. 4).

Можна бачити, що ізотерми адсорбції-десорбції азоту зразків 1-3, які отримані золь-гель методом, відносяться до IV типу згідно класифікації IUPAC. Питомою площею поверхні для них становить від 25 м²/г до 34 м²/г. Зразки SnO₂, одержані гідротермальним способом, характеризуються вищими значеннями питомої поверхні: від 166 м²/г до 294 м²/г, що в 5-7 разів більше, аніж в зразках, що одержані золь-гель методом. Ізотерма зразку 4 (синтез у водному середовищі) відноситься до IV типу, зразку 5 (синтез в ізопропанолі) – до I типу, а зразку 6 (синтез у бензиловому спирті) – до II типу. Ізотерми SnO₂ зразків 7 та 8 відносяться до II типу згідно класифікації IUPAC, що свідчить про їх приналежність до макропористих або непористих порошків. Питомі площі поверхні для них є на рівні 55 і 11 м²/г відповідно. Таким чином, встановлено, що гідротермальний спосіб дозволяє отримати металоксидні порошки з різноманітними пористими структурами та високими значеннями площі питомої поверхні.

Отримані вольт-амперні залежності для усіх зразків SnO₂ є нелінійними, що є характерним для напівпровідникових матеріалів, окрім зразку 7, для якого спостерігаються майже лінійні вольт-амперні криві. Виявлений факт дозволив обрати для подальшої модифікації і створення нанокомпозитів зразки стануму (IV) оксиду, що одержані CVD методом.

Таким чином, аналіз одержаних експериментальних даних стосовно характеристик наноматеріалів на основі TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Fe₃O₄, що отримані різними методами, свідчить про беззаперечний вплив методів синтезу, їх параметрів та типу прекурсорів на фізико-хімічні і структурно-адсорбційні властивості металоксидних наноматеріалів.

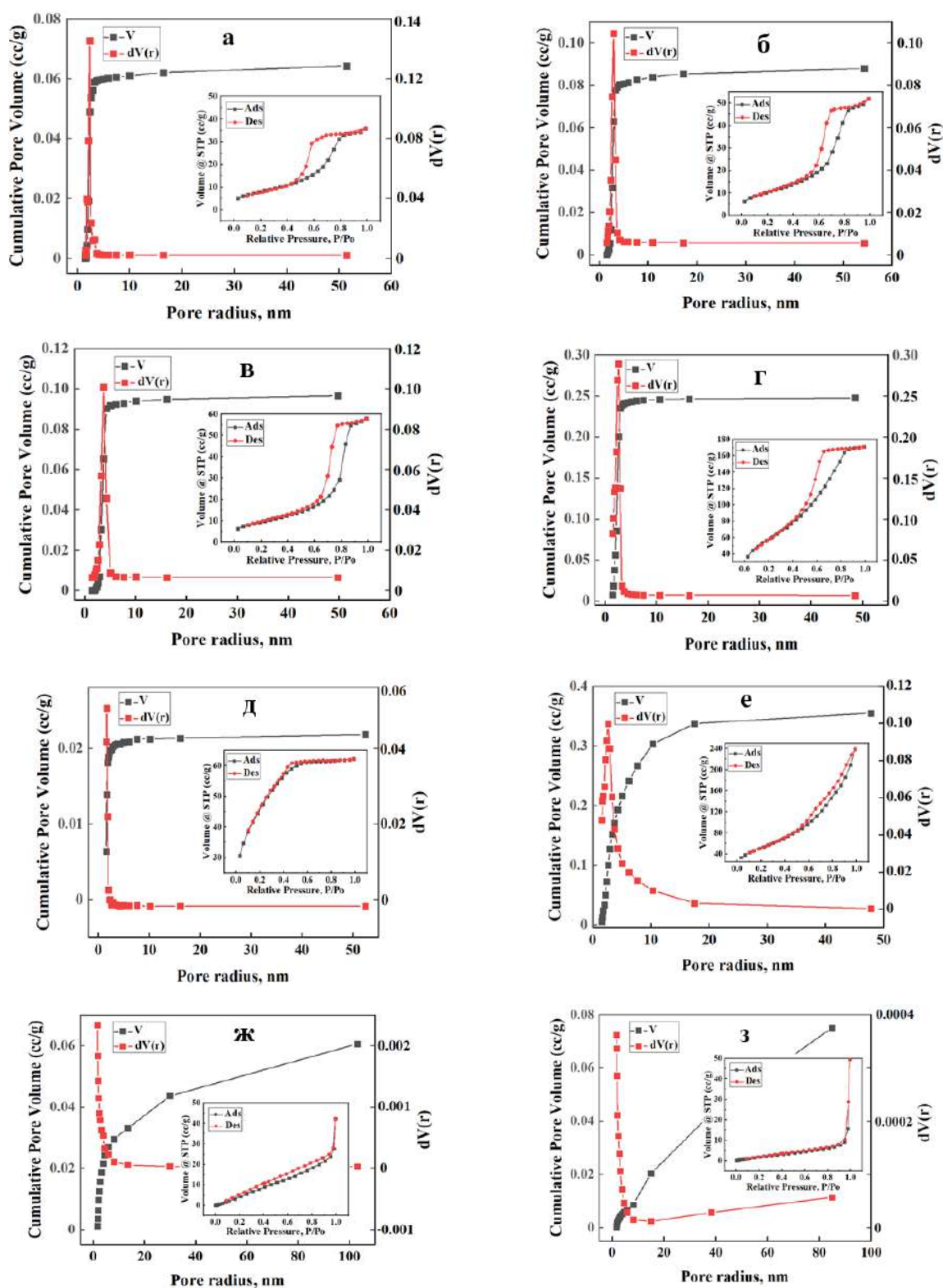


Рис. 4. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за розмірами для зразків SnO_2 : а – SnO_2 -1, б – SnO_2 -2, в – SnO_2 -3, г – SnO_2 -4, д – SnO_2 -5, е – SnO_2 -6, ж – SnO_2 -7, з – SnO_2 -8

У четвертому розділі наведено характеристикацію та властивості модифікованих індивідуальних фаз металоксидних наноматеріалів і нанокомпозитів на їх основі. Модифікацію зразка титану (IV) оксиду (зразок 1, гідротермальний синтез) проводили методом просочення розчинами нітратів рідкісноземельних металів

(ітрій та ніобій). Для порівняння також було модифіковано й комерційний зразок титану (IV) оксиду P25 (AEROXIDE® TiO₂ P25, Evonik) (Таблиця 3).

Таблиця 3.

Характеристика модифікованих та немодифікованих зразків TiO₂

Зразок	Фазовий склад, %	$S_{\text{шир}}^{\text{шир}}$, м ² /г	D пор, нм	ШЗЗ* ΔE, eV
P25	A (92), R (8)	60	-	3,3
Y-P25	A (90), R (9), Y ₂ O ₃ (1)	69	3,1	3,2
Nb-P25	A (92), R (7,5), Nb ₂ O ₃ (0,5)	55	4,1	3,25
TiO ₂ -1	A (100)	172	3,8	3,25
Y-TiO ₂	A (89), R (9), Y ₂ O ₃ (1)	183	3,5	3,15
Nb-TiO ₂	A (90), R (9,5), Nb ₂ O ₃ (0,5)	180	3,6	3,25

*ШЗЗ – ширина забороненої зони

В результаті рентгеноструктурного аналізу встановлено, що значення розмірів кристалітів майже не змінюються та знаходяться в діапазоні від 4 нм до 13 нм. Вміст фази Y₂O₃ і Nb₂O₃ згідно рентгенофазового аналізу в модифікованих зразках становить 1 % та 0,5 %, відповідно, що підтверджується рентгенофлуоресцентним методом аналізу. Аналіз експериментальних даних щодо пористої структури модифікованих зразків та оптичної ширини забороненої зони (ШЗЗ) (Таблиця 3) вказує на те, що вони незначно відрізняються від значень для індивідуальних фаз титану (IV) оксиду. Встановлення оптичної ШЗЗ було виконано шляхом перетворення оптичних спектрів поглинання відповідних суспензій у рівняння Тауца (для прямих електронних переходів), на підставі яких побудовано залежності в координатах $(ah\nu)^2 - h\nu$ та виявлено значення ШЗЗ.

Одним із шляхів збільшення фотоактивності каталізаторів є створення нанокompозитів з двох напівпровідників. Однією з таких систем є композити TiO₂ та SnO₂, отримання яких, згідно представленої схеми (Рис. 5(а)), повинно привести до покращення розподілу носіїв заряду. Для синтезу цих композитів обрано методики синтезу, за якими одержано зразки TiO₂-1 (гідротермальний синтез) та TiO₂-2 (золь-гель метод). В результаті отримано композити ГТ90Тi10Sn (гідротермальний) та ЗМ90Тi10Sn (золь-гель), в яких теоретично закладений вміст SnO₂ становив 10% мас. (Рис. 5). Дослідження просвічуючою електронною мікроскопією високої роздільної здатності підтвердило для зразків TiO₂-1 і TiO₂-2 отримання анатазної та рутильної модифікації (Рис. 5(б)). У випадку нанокompозитів було виявлено, що зразок ГТ90Тi10Sn, який отриманий гідротермальним синтезом, не містив фази каситериту, на відміну композиту ЗМ90Тi10Sn, синтезованого золь-гель методом. Даний факт було встановлено й дифракційними методами аналізу та Раман спектроскопією (Рис. 5(в)). Поясненням цього явища є утворення твердих розчинів (в результаті впровадження йонів Sn⁴⁺ в кристалічну решітку титану (IV) оксиду). Додаткове дослідження хімічного складу поверхні композитів методом XPS вказують на присутність Ti, Sn та O, а XPS спектр за Станумом (Рис. 6) свідчить про наявність йонів стануму в обох композитах.

Слід зазначити, що за рахунок більш рівномірного розподілення в об'ємі, для композиту ГТ90Тi10Sn, що отриманий гідротермальним синтезом, інтенсивність піків значно менша, ніж для композиту ЗМ90Тi10Sn, синтезованого золь-гель методом. Таким чином, встановлено суттєвий вплив методу синтезу та типу прекурсору на фазову та структурну композицію TiO₂-SnO₂ систем.

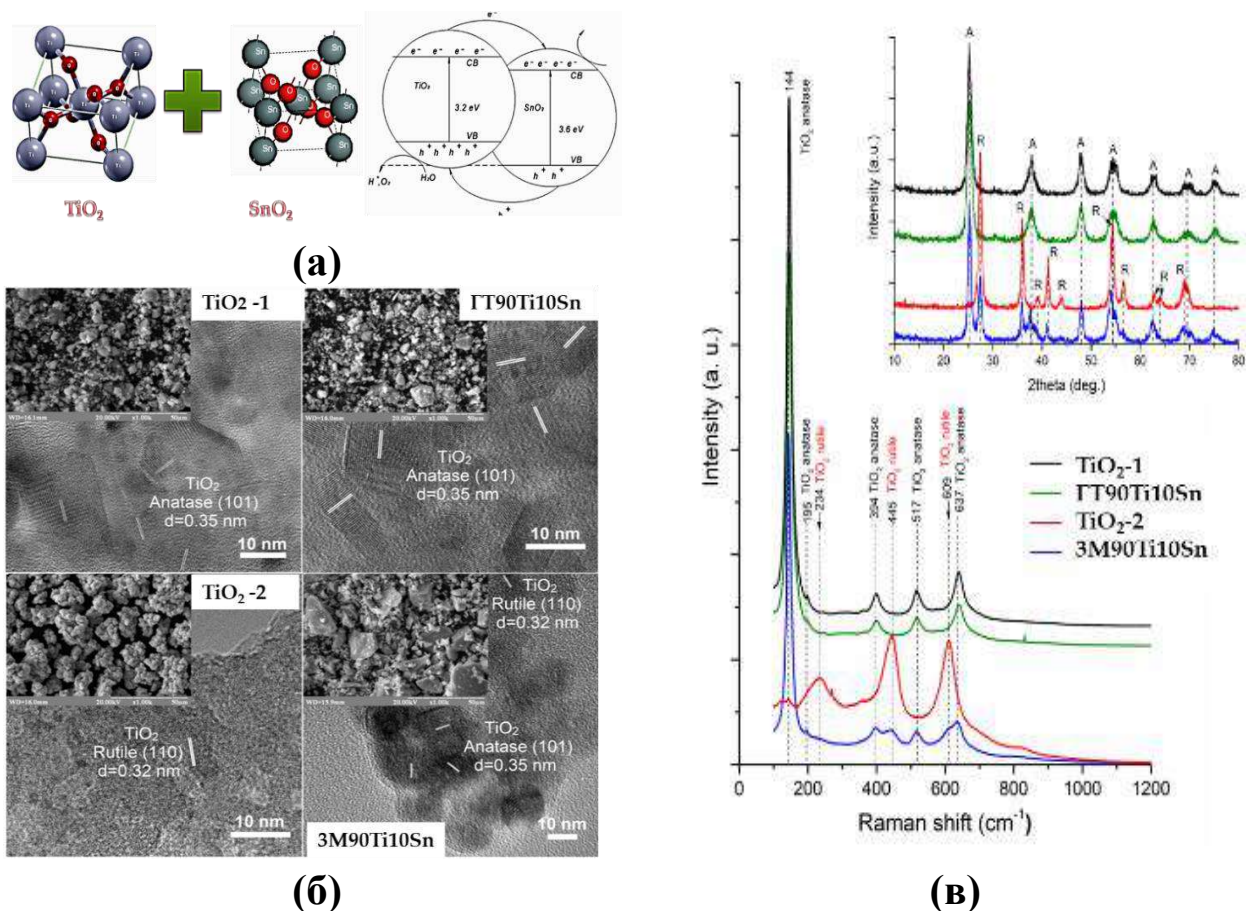


Рис. 5. Результати досліджень просвічуючої електронної мікроскопії, дифракційних методів аналізу та Раман спектроскопії отриманих композитів та індивідуальних фаз TiO_2

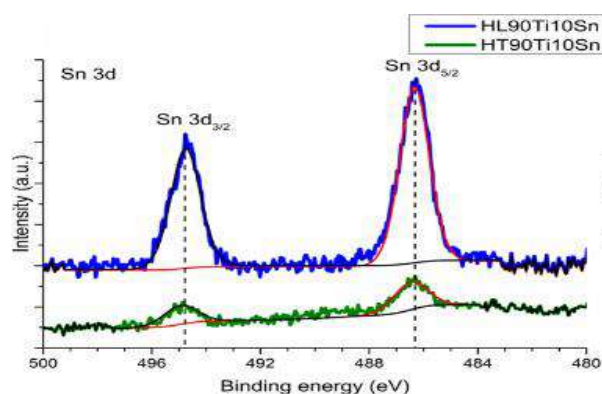


Рис. 6. XPS спектр за Станомом

Отримані результати дифракційного методу аналізу свідчать, що практично в усіх композитах утворюються суміші рутилу с анатазом у різних співвідношеннях та тільки у трьох випадках одержується чиста рутильна модифікація TiO_2 . Значення питомої площі поверхні проходять через максимум для зразків з 4 % мас. CdS в нанокompозитах для усіх серій (збільшується до 5 разів у порівнянні з індивідуальною фазою TiO_2), а ШЗЗ зменшується зі збільшенням фази CdS .

Композит TiO_2 - ZnO синтезовано на основі комерційного зразку P25, що обумовлено дослідженням впливу типу напівпровіднику на фотокаталітичні властивості, який має однакове значення ширини забороненої зони з титану (IV) оксидом. Аналіз ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту для

Синтез нанокompозитів TiO_2 - CdS проводили як й синтез зразків TiO_2 -6, TiO_2 -7, TiO_2 -8 і TiO_2 -9. Вибір сульфиду кадмію (вміст якого варіювався від 0,5 % мас. до 7% мас.) обумовлений як і у випадку зі станомом (IV) оксидом – перспективністю використання нанокompозитів з двох напівпровідників, але у цьому випадку, напівпровідник має нижчу за титану (IV) оксид ширину забороненої зони – 2,5 eV.

отриманих наноккомпозитів вказує на зміну пористої структури, що спостерігається для всіх зразків (Рис. 7) та практично не змінюється зі збільшенням вмісту цинку (II) оксиду.

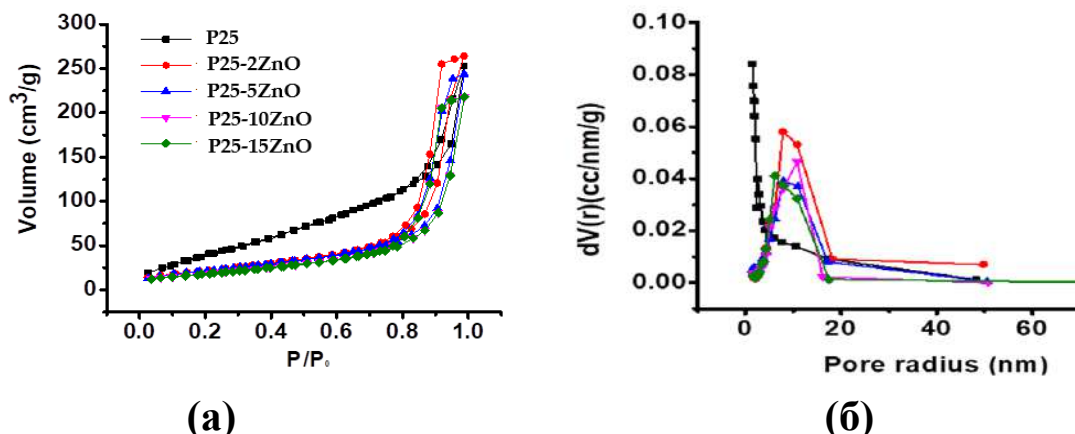


Рис. 7. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (а) та розподіл пор за радіусами (б) для зразків P25 та його композитів з ZnO

Проведене порівняння властивостей отриманого наноккомпозиту на основі цирконію (IV) оксиду та активованого вугілля (AB-ZrO₂) з його індивідуальними фазами вказує на наявний синергетичний ефект (Таблиця 4) в ньому: збільшуються СОЄ як до катіонів, так й аніонів, а також адсорбційна ємність до іонів феруму в 8 та 3 рази у порівнянні з оксидом цирконію та активованим вугіллям, відповідно.

Таблиця 4.

Порівняльна характеристика наноккомпозиту AB-ZrO₂ з його індивідуальними фазами

Зразки	S _{пит.} , м ² /г	Розмір пор, нм	Повна СОСа, мг-екв/г	Повна СОЄк, мг-екв/г	ТНЗ	Вилучення фосфат-йонів, а, мг/г	Вилучення ферум-йонів, а, мг/г
ZrO ₂ -1	135	4,9	0,038	0,069	2,04	2,5	11,0
БАУ	528	1,4	0,12	0,14	6,68	3,0	28,75
AB-ZrO ₂	476	1,9	0,29	0,31	2,88	3,18	88,24

Створення магнітних наноккомпозитів на основі глинистих мінералів (сапоніту, палигорскіту, спонділової глини) та магнетиту з його вмістом від 2 % мас. до 10 % мас. вказує на суттєву зміну пористої структури глинистих матриць внаслідок модифікації магнетитом. При цьому від глинистої матриці до магнітних композитів спостерігається зміна типу петлі гістерезису від НЗ через гібридний тип Н1+НЗ до типу Н1.

Аналізуючи одержані структурно-адсорбційні та магнітні характеристики магнітних композитів з сапоніном, палигорскітом та спонділовою глиною можна заключити (Таблиця 5): незалежно від типу глинистої матриці її модифікація магнетитом приводить спочатку до утворення бімодальної пористої структури з наступним блокуванням нативних глинистих пор. Внаслідок виявленого збільшення питомої площі поверхні в усіх випадках можна стверджувати, що відбувається формування вторинної пористої структури в порах та на поверхні глинистої матриці. При порівнянні розмірів кристалітів магнетиту в композитах з їх коерцитивною силою і питомою намагніченістю насичення встановлено, що зі збільшенням вмісту Fe₃O₄ у композитах збільшуються усі перелічені параметри. Виявлено, що наноккомпозити з вмістом магнетиту 2 % та 4 % мають суперпарамагнітні властивості.

Таблиця 5.

Структурно-адсорбційні та магнітні характеристики магнітних композитів та відповідних глинистих матриць

Зразок	Середній розмір кристалітів Fe_3O_4 , нм	$S_{\text{птг}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Розмір пор, нм	Магнітні властивості		
				σ_s , $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	H_c , $\text{А}/\text{м}$	B_r , мТ
Сапоніт	-	35	4,3	0	0	0
Сап- $2\text{Fe}_3\text{O}_4$	2,2	53	4,3; 12,5	2,2	0	0
Сап- $4\text{Fe}_3\text{O}_4$	2,4	54	4,3; 12,5	3,0	0	0
Сап- $7\text{Fe}_3\text{O}_4$	7,4	56	4,3; 12,5	4,5	954,9	1,20
Сап- $10\text{Fe}_3\text{O}_4$	9,6	69	17,9	6,5	954,9	1,10
Палигорскіт	-	73	7,7	0	0	0
Пал- $2\text{Fe}_3\text{O}_4$	2,2	86	4,3; 12,5	2,3	0	0
Пал - $4\text{Fe}_3\text{O}_4$	3,5	81	4,3; 12,5	3,0	636,6	0,16
Пал - $7\text{Fe}_3\text{O}_4$	5,0	82	4,3; 12,5	3,9	954,9	0,10
Пал- $10\text{Fe}_3\text{O}_4$	5,8	84	17,7	7,3	3819,7	0,57
Спонділова глина	-	24	3,8	0	0	0
СП- $2\text{Fe}_3\text{O}_4$	2,7	29	3,8; 29,9	1,5	0	0
СП- $4\text{Fe}_3\text{O}_4$	4,9	31	3,8; 29,1	2,0	795,8	0,09
СП- $7\text{Fe}_3\text{O}_4$	9,2	34	3,8; 23,9	6,3	1909,9	0,20
СП- $10\text{Fe}_3\text{O}_4$	10,3	37	7,6; 12,2	8,3	2864,8	0,57

Суперпарамагнітні властивості, а також нанодисперсність магнетиту, підтверджуються й дослідженнями Мессбауерівською спектроскопією. Спектри зразків магнітних нанокompозитів з вмістом магнетиту 4 % мас. показали, що вони містять інтенсивні розширені секстети, які характерні для нанорозмірного магнетиту з розміром частинок не більше 10 нм, та дублети, що притаманні частинкам магнетиту у суперпарамагнітному стані (Рис. 8).

Проведений аналіз шляхом порівняння структурно-адсорбційних властивостей модифікованих індивідуальних металоксидних фаз та нанокompозитів на їх основі свідчить про покращення текстурних характеристик та деяких їх властивостей як модифікованих оксидів металів, так й їх композитів у порівнянні з індивідуальними фазами, що є вельми перспективним напрямком їх цілеспрямованої зміни.

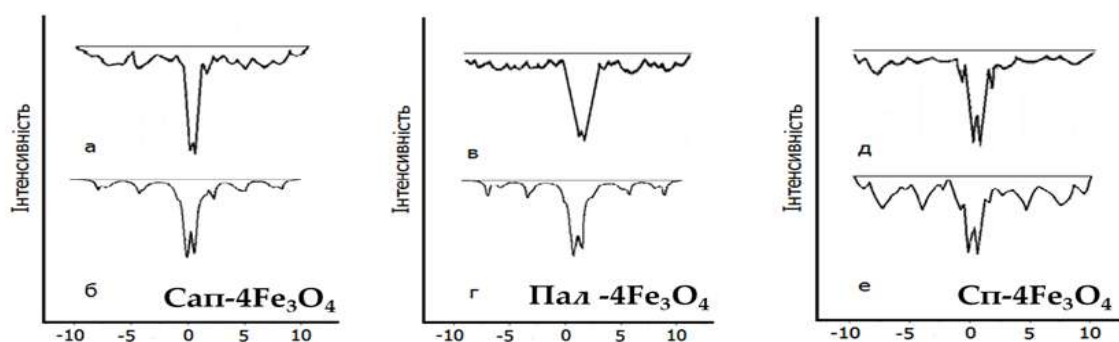


Рис. 8. Мессбауерівські спектри: а – сапонітової глини, б – сапоніт-4% Fe_3O_4 , в – палигорскіту, г – палигорскіт-4% Fe_3O_4 , д – спонділової глини, е – спонділова глина-4% Fe_3O_4

У п'ятому розділі приведені властивості отриманих металоксидних наноматеріалів та нанокompозитів: адсорбційні та фотокаталітичні властивості (зразки на основі TiO_2 , ZrO_2 і Fe_3O_4) та каталітичні для застосування як чутливих

металоксидних шарів для хеморезистивних газових сенсорів (зразки на основі SnO_2).

Фотокаталітичну активність зразків на основі TiO_2 вивчали на модельних розчинах найбільш досліджених та популярних барвників – Метиленового синього (МБ, катіонний барвник) та Конго червоного (КЧ, аніонний барвник). Виявлено, що не всі зразки індивідуальних фаз TiO_2 проявляють адсорбційну і фотокаталітичну активність по відношенню до МБ та КЧ (Рис. 9).

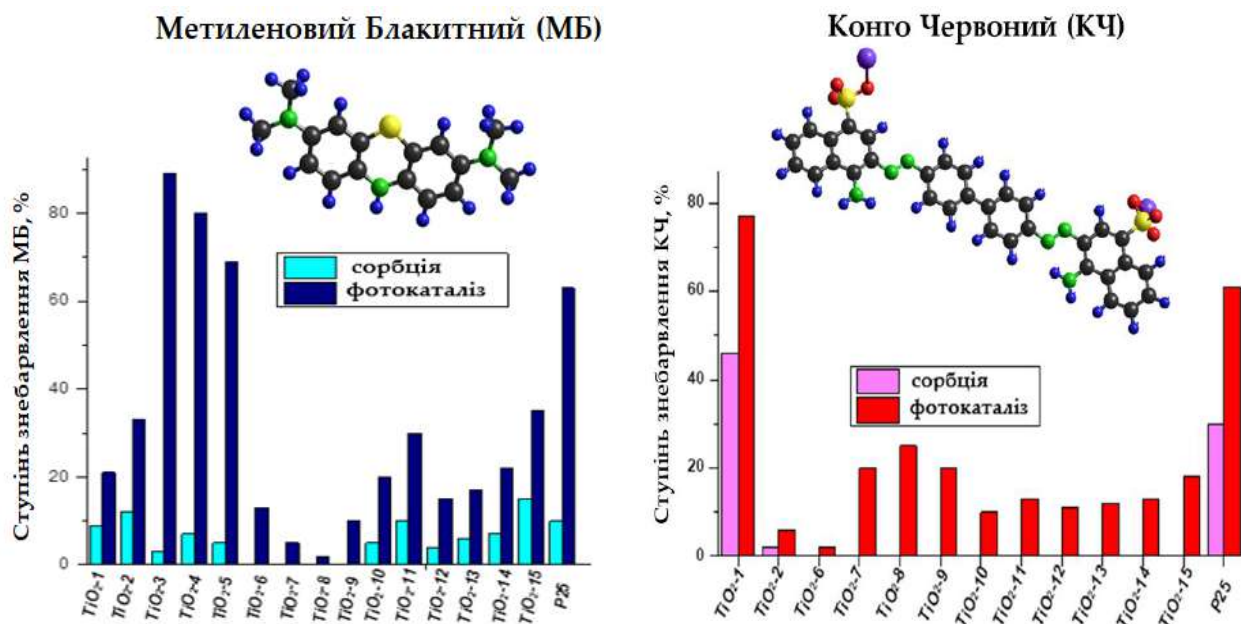


Рис. 9. Ступінь знебарвлення водних розчинів МБ та КЧ зразками титану (IV) оксиду внаслідок адсорбційного та фотокаталітичного процесів (УФ випромінювання з довжиною хвилі 368 нм)

Зразок TiO_2 -1, синтезований гідротермальним методом, проявляє адсорбційну і фотокаталітичну активність до обох барвників. Зразки, синтезовані золь-гель методами, мають різні адсорбційно-фотокаталітичні властивості. Зразок TiO_2 -2, що отриманий в ізопропіловому середовищі має більшу активність до катіонного барвника, ніж аніонного. Це справедливо й до зразків TiO_2 -10– TiO_2 -15. Для зразків TiO_2 -3– TiO_2 -5, що синтезовані в абсолютизованому бутиловому спирті, виявлено високу фотокаталітичну активність до катіонного барвника та встановлено, що вони зовсім неактивні до аніонного барвника. Зразки TiO_2 -6– TiO_2 -9 більш активні до аніонного барвника, причому спостерігається цікава закономірність: для катіонного активність проходить через мінімум, а для аніонного – через максимум. В цілому адсорбційна та фотокаталітична активність усіх зразків гірша по відношенню до аніонного барвника, ніж до катіонного. Це можна пояснити від'ємним зарядом частинок майже усіх зразків TiO_2 в процесі адсорбції, про що свідчить додатково визначена точка нульового заряду. Таким чином, можна зазначити: гідротермальним синтезом отримано більш універсальний фотокаталізатор, який практично не поступається комерційному P25, рутильна модифікація є більш активною до катіонного барвника, а анатазна – до аніонного, ступінь кристалічності не має вагомого впливу на фотокаталітичну активність, а вплив реакційного середовища має незначний характер.

Модифіковані зразки мають більшу фотокаталітичну активність, аніж індивідуальні фази TiO_2 , а у випадку вилучення аніонного барвника в них

збільшуються й адсорбційні властивості (Рис. 10). Даний факт узгоджується із літературними даними та свідчить про цілковиту перспективність модифікування оксиду титану рідкісноземельними металами. Виходячи з цього, було вирішено додатково дослідити фотокаталітичну активність модифікованих зразків рідкісноземельними металами по відношенню до антибіотиків.

В останній час антибіотики привернули особливу увагу через виявлення їх у річках по усьому світу, наявність яких навіть за низьких концентрацій може чинити значний та непередбачуваний вплив на екосистему. Як антибіотики було обрано ципрофлоксацин та бісептол. Як каталізатори досліджували комерційний P25 та комерційний P25, модифікований оксидом ітрію.

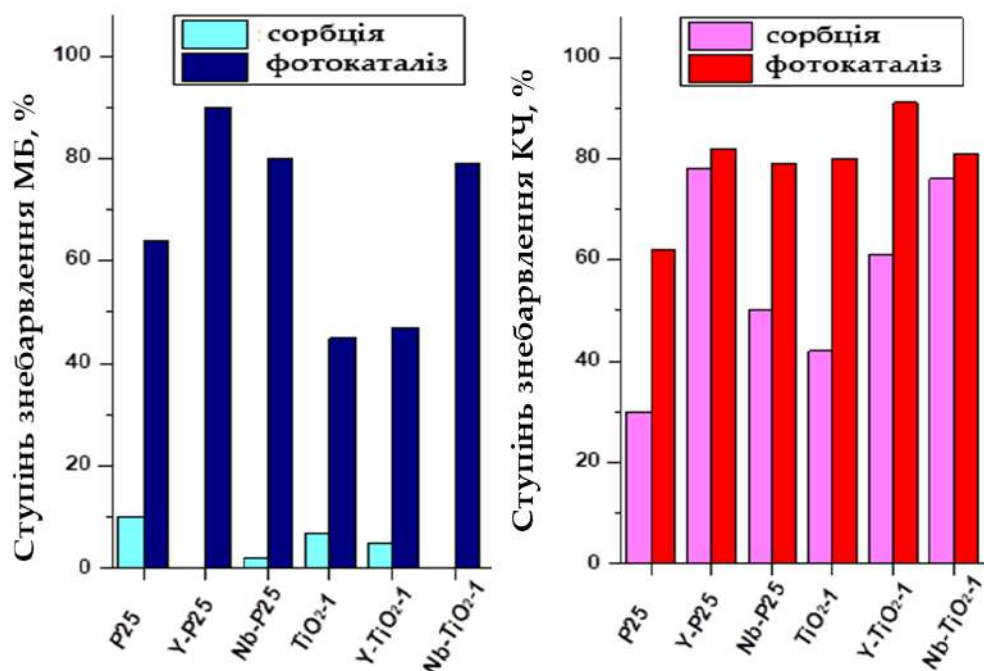


Рис. 10. Ступінь знебарвлення водних розчинів МБ та КЧ зразками титану (IV) оксиду, модифікованими рідкісноземельними металами, після адсорбційного та фотокаталітичного процесів

Аналіз спектру розчину ципрофлоксацину після його фотокаталітичного вилучення з водного розчину комерційним каталізатором P25 вказує на адсорбційне вилучення антибіотику на рівні 22% (Таблиця 6). Використання для фотокаталітичного процесу модифікованого нами комерційного зразку P25 оксидом ітрію дозволяє вилучити вже 71% антибіотику, та, згідно спектру його розчину, антибіотик руйнується на більш дрібні фрагменти. Додавання в реакційну систему перексиду водню (20 мг/дм^3) або проведення фотокаталітичного процесу за меншої концентрації 10 мг/дм^3 антибіотику приводить до майже повної його деструкції (Рис.11). У випадку іншого антибіотику – бісептолу виявлено подібні закономірності (Таблиця 6). Отже, модифікування оксиду титану рідкісноземельними металами покращує структурні, оптичні та адсорбційно-фотокаталітичні властивості, а їх використання для вилучення антибіотиків дозволяє суттєво знизити вміст проміжних продуктів після фотокаталізу.

Встановлено, що синтезовані наноккомпозити титану (IV) оксиду зі станумом (IV) оксидом мають вищу адсорбційну та фотокаталітичну активність по відношенню до МБ та КЧ, аніж індивідуальні фази титану (IV) оксиду (Таблиця 7).

Таблиця 6.

Ступінь вилучення антибіотиків у
фотокаталітичному процесі

Антибіотик	P25	P25+ H ₂ O ₂	Y-P25	Y-P25+ H ₂ O ₂
	Ступінь вилучення, %			
Ципрофлоксацин, 50 мг/дм ³	22	58	71	87
Ципрофлоксацин, 10 мг/дм ³	-	-	96	-
Бісептол, 50 мг/дм ³	37	81	89	89
Бісептол, 10 мг/дм ³	1	-	98	-

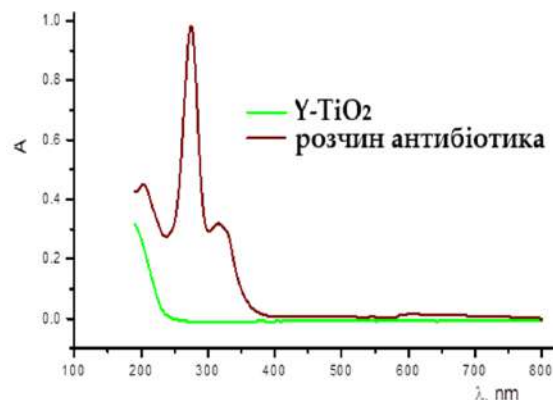


Рис. 11. Спектр розчину
ципрофлоксацину після фотокаталізу

Додатково визначена ступінь деструкції барвників в процесі фотокаталізу підтверджує більшу перспективність нанокompatитів: деструкція барвників є більшою для композитів на основі TiO₂, як на основі комерційного так й власно синтезованого TiO₂-1 (Таблиця 7). У цілому ступінь деструкції є меншим, аніж ступінь фотокаталітичного вилучення, що свідчить про вилучення частини барвників або за рахунок адсорбції, або за рахунок розкладання на менші структурні одиниці. Таким чином, результати фотокаталітичного вилучення барвників повністю узгоджується з результатами деструкції та свідчать про загальний позитивний ефект модифікування станумом (IV) оксидом, що приводить до підвищення фотокаталітичної активності TiO₂.

Таблиця 7.

Характеристики та фотокаталітична активність нанокompatитів TiO₂-SnO₂

Зразок	Фазовий склад, %	Розмір кристалітів, нм	S _{пит.} , м ² /г	D пор, нм	Фотокаталіз, %		Деструкція, %	
					МБ	КЧ	МБ	КЧ
TiO ₂ -1	TiO ₂ (100)	7,0	137	7,3	31	73	25	10
ГТ90Тi10Sn	TiO ₂ (100)	6,7	160	7,2	55	75	-	-
TiO ₂ -2	TiO ₂ (100)	11	19	4,2	51	10	-	-
3М90Тi10Sn	TiO ₂ (90) SnO ₂ (10)	10 8,2	48	9,2	60	14	-	-
P25TiO ₂ -SnO ₂	TiO ₂ (90,5) SnO ₂ (9,5)	15,2 20,1 11,6	78	1,5	65	61	36	10
s1TiO ₂ -SnO ₂	TiO ₂ (88,1) SnO ₂ (11,9)	5,7 5,2	223	2,6	53	74	52	10
s2TiO ₂ -SnO ₂	TiO ₂ (89,5) SnO ₂ (10,5)	7,0 6,8	192	3,7	52	85	44	9

*Деструкція барвника встановлювалась за газом CO₂, що виділявся в процесі фотокаталізу

Фотокаталітична активність отриманих композитів TiO₂-CdS до катіонного та аніонного барвників збільшується зі збільшенням вмісту сульфід кадмію в усіх випадках (від 3 до 10 разів у порівнянні з індивідуальними фазами TiO₂), що в цілому підтверджує перспективність створення нанокompatитів для покращення фотокаталітичної активності каталізаторів на основі титану (IV) оксиду (Таблиця 8).

Результати
знебарвлення
нанокомпозитами TiO₂-CdS

Таблиця 8.
фотокаталітичного
барвників

Зразок	Фотокаталіз, %	
	МБ	КЧ
B-TiO ₂	13	3
B-TiO ₂ 0,5CdS	50	18
B-TiO ₂ 2CdS	53	24
B-TiO ₂ 4CdS	57	26
B-TiO ₂ 7CdS	78	30
Іп-TiO ₂	20	5
Іп-TiO ₂ 0,5CdS	47	22
Іп-TiO ₂ 2CdS	57	26
Іп-TiO ₂ 4CdS	61	39
Іп-TiO ₂ 7CdS	68	47
І6-TiO ₂	28	10
І6-TiO ₂ 0,5CdS	32	52
І6-TiO ₂ 2CdS	36	54
І6-TiO ₂ 4CdS	43	56
І6-TiO ₂ 7CdS	59	61
Іа-TiO ₂	10	12
Іа-TiO ₂ 0,5CdS	18	22
Іа-TiO ₂ 2CdS	25	26
Іа-TiO ₂ 4CdS	36	46
Іа-TiO ₂ 7CdS	50	59

Встановлено, що адсорбційні і фотокаталітичні властивості модифікованих рідкісноземельними металами зразків TiO₂, наноккомпозитів TiO₂-SnO₂ та TiO₂-CdS є кращими у порівнянні з індивідуальними фазами титану (IV) оксиду в усіх випадках. Показано, що модифікування TiO₂ рідкісноземельними металами (іттрію та ніобію) є перспективним шляхом підвищення фотокаталітичної активності, що додатково підтверджується результатами фотокаталітичної деструкції антибіотиків у водних розчинах.

На відміну від вищезазначених наноккомпозитів дослідження адсорбційних та фотокаталітичних властивостей композитів TiO₂-ZnO показали, що додавання до титану (IV) оксиду ZnO не приводить до суттєвого покращення його фотоактивності.

Але визначення електричних властивостей шляхом отримання вольт-амперних залежностей як у темряві, так й при освітленні для зразків P25, P25/2ZnO та P25/5ZnO дозволило виявити цікаві фотоефекти (Рис. 12).

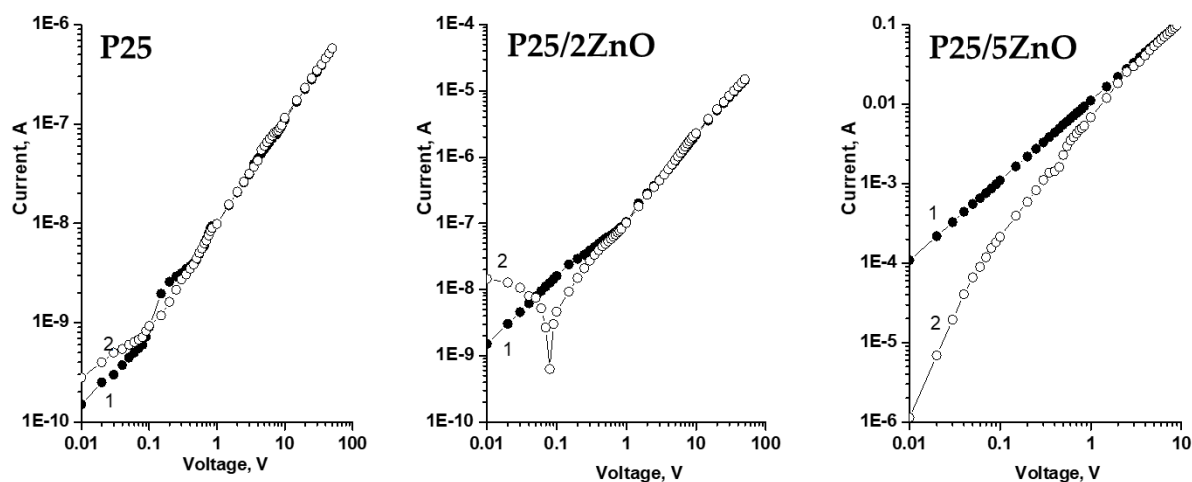


Рис. 12. Вольт-амперні залежності як у темряві, так й при освітленні для зразків: P25, P25/2ZnO та P25/5ZnO

Винайдено, що в області низької напруги (до 1 V) вольт-амперні залежності для всіх зразків переважно нелінійні, в області високих – практично лінійні. Показано, що низьковольтна область для комерційного зразку P25 характерна для випрямляючих діодів. Додаток ZnO у кількості 2 % до титану (IV) оксиду майже на порядок збільшує струм у темряві, а при освітленні його вольт-амперна крива

переходить у фотовольтаїчну область за рахунок появи бімолекулярної рекомбінації. Подальше збільшенні кількості ZnO до 5% майже на п'ять порядків підвищує струм у темряві у порівнянні з попереднім зразком та вольт-амперна крива для цього зразку лінійна в усьому діапазоні прикладеної напруги. Характер вольт-амперної залежності цього зразка при освітленні також притаманний бімолекулярній рекомбінації. Встановлені закономірності свідчать про перспективність використання титану (IV) оксиду на основі комерційного зразка P25 або як фоторезистору, або у хеморезистивних металоксидних газових сенсорах, а композитів $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ як перетворювачів сонячної енергії в електричну.

Винайдені адсорбційні властивості магнітних нанокompозитів свідчать про наявність синергетичного ефекту в усіх синтезованих нанокompозитах, максимум якого лежить в діапазоні від 4 до 7% магнетиту, що підтверджується для барвників різної природи (Рис. 13). Аналогічні залежності знайдено і по відношенню до інших поллютантів: поверхнево-активних речовин і поліфосфатів різної природи. В цілому адсорбційна активність збільшується у 4-12 разів по відношенню до зазначених поллютантів.

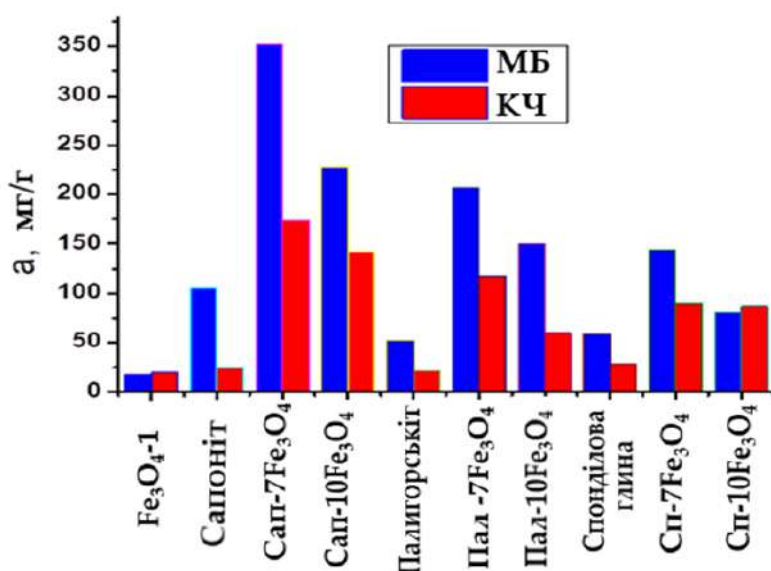
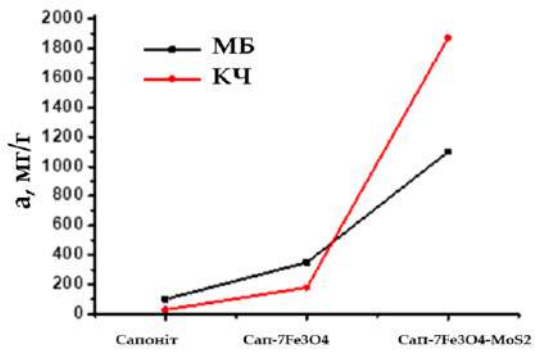


Рис. 13. Адсорбційна ємність магнітних нанокompозитів та глинистих матриць по відношенню до МБ та КЧ

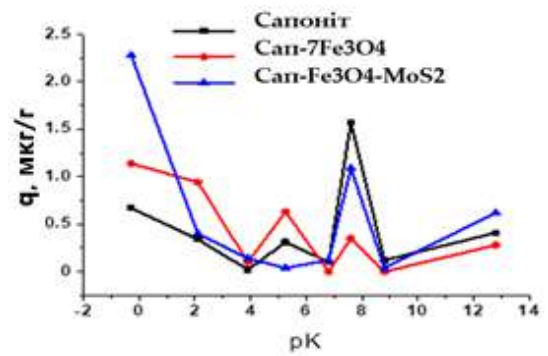
Створення потрібних магнітних нанокompозитів за участі сапоніту, магнетиту і 2D наночастинок MoS_2 вказує на значне збільшення адсорбційної ємності у потрібному композиті по відношенню до катіонних та аніонних барвників, що є в 10 та 53 разів більшою у порівнянні з сапонітом, та на 20 % і в 4 рази у порівнянні з подвійним композитом (Рис. 14(а)).

Для пояснення цього явища було досліджено кислотно-основні центри сапоніту, магнітного композиту та потрібних магнітних нанокompозитів методом Гамета та знайдено, що у потрібних нанокompозитах додатково модифікованих 2D наночастинами халькогенідів металів із вмістом останніх 1 % мас. значно збільшується кількість основних та кислотних центрів Бренстеда і Льюїса (Рис. 14(б)).

Отже, встановлено, що модифікування обраних матриць дозволяє отримувати високоефективні адсорбенти та фотокаталізатори з кращими текстурними та поверхневими характеристиками, що є актуальним і перспективним напрямом у водоочищенні та каталізі.



(a)



(б)

Рис. 14. Адсорбційна ємність сапоніту, магнітного нанокompозиту та потрійного нанокompозиту по відношенню до МБ і КЧ (а) та їх кислотно-основні властивості за методом Гамету (б)

Отримані залежності провідності (Рис. 15) від температури для SnO_2 різної морфології свідчать про різні механізми перебігу електронів в цих матеріалах: провідність 1D наноструктур практично не залежить від температури (у заданому діапазоні), що вказує на тунельний механізм провідності у 1D наноструктурах, а провідність у 0D наночастинках стану (IV) оксиду характерна для типових напівпровідникових матеріалів. Відмінності у поведінці температурних залежностей провідності пояснюються різницею у контактному опорі, що залежить від кількості контактів між окремими частинками. У випадку з округлими частинками (0D) кількість контактів є більшою, відповідно кількість енергетичних бар'єрів також більша. Ниткоподібні наночастинки (1D) мають досконалішу структуру і більший лінійний розмір, що забезпечує меншу кількість енергетичних бар'єрів (Рис. 15).

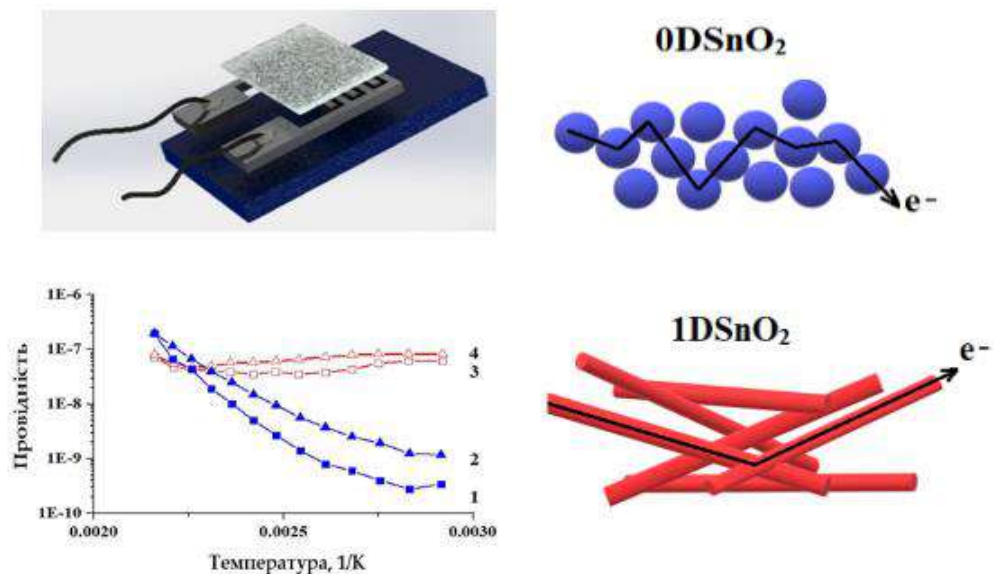


Рис. 15. Тестовий сенсорний елемент для вимірювання електричних та каталітичних властивостей SnO_2 , температурні залежності безрозмірної провідності у зразках SnO_2 різної морфології (1,2 – 0D і 3,4 – 1D SnO_2 наноструктури) та схематичне зображення механізму провідності

Виявлені вище закономірності свідчать про перспективність синтезованих одновимірних структур SnO_2 для застосувань як чутливих шарів хеморезистивних

газових сенсорів, а винайдена чутливість по відношенню до водню, ацетону та ізопропілового спирту підтверджують цей факт (Таблиця 9).

Таблиця 9.

Чутливість шарів SnO ₂ різної морфології		
Чутливість	Зразок	
	SnO ₂ -7	SnO ₂ -8
H ₂ (10000 ppm)	68	7
Ацетон (1000 ppm)	57	2
Ізопропиловий спирт (300 ppm)	27	3

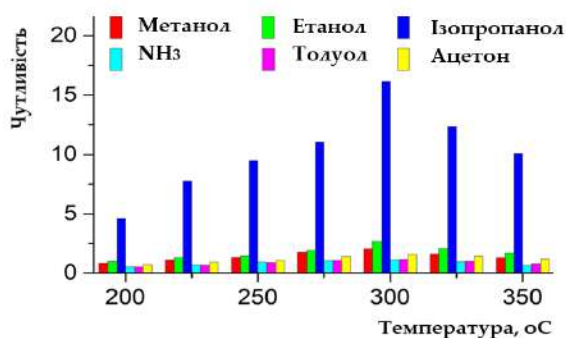
Модифікування SnO₂ різної морфології наночастинками срібла вказує на різний вплив на чутливість отриманих зразків: у випадку 1D структур чутливість падає, а у випадку 0D структур – збільшується (Таблиця 10). Зниження чутливості 1D SnO₂ після модифікування можна пояснити тим, що наночастинки срібла у даному випадку виступають своєрідними «пастками» для електронів.

Таблиця 10.

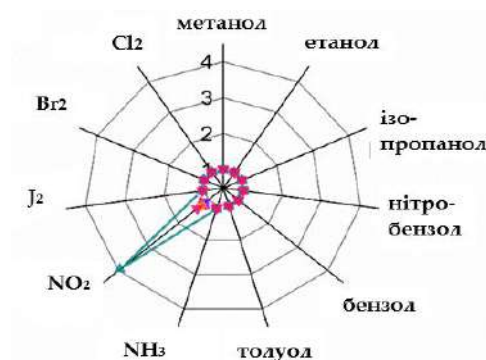
Чутливість модифікованих наночастинками срібла SnO₂ наноструктур до ацетону

Зразок	Хімічний склад, %	ШЗЗ ΔE, eV	Чутливість до ацетону (1000 ppm)
SnO ₂ -7 (1D SnO ₂)	SnO ₂ (100)	4,00	67
SnO ₂ -7-2Ag	SnO ₂ (98,7) Ag (1,3)	3,91	1
SnO ₂ -7-4Ag	SnO ₂ (98,2) Ag (1,8)	3,90	1
SnO ₂ -7-7Ag	SnO ₂ (96,6) Ag (3,4)	3,87	1
SnO ₂ -7-10Ag	SnO ₂ (93,5) Ag (6,5)	3,85	1
SnO ₂ -8 (0D SnO ₂)	SnO ₂ (100)	3,90	2
SnO ₂ -8-2Ag	SnO ₂ (98,5) Ag (1,5)	3,86	3
SnO ₂ -8-4Ag	SnO ₂ (97,2) Ag (2,8)	3,80	4
SnO ₂ -8-7Ag	SnO ₂ (96,9) Ag (3,1)	3,74	7
SnO ₂ -8-10Ag	SnO ₂ (94,2) Ag (5,8)	3,63	10

Модифікування 0D частинок стануму (IV) оксиду оксидами гадолінію також приводить до збільшення чутливості модифікованих зразків SnO₂ відносно ізопропілового спирту у порівнянні з немодифікованим стануму (IV) оксиду, а додатково визначена селективність (Рис. 16(а)) свідчить про те, що даний зразок проявляє селективність до ізопропанолу, та не проявляє чутливості до інших досліджених газів.



(а)



(б)

Рис. 16. Чутливість та селективність модифікованих гадолінієм (а) та ербієм (б) зразків SnO₂

Виявлені чутливість й селективність модифікованих оксидом Er_2O_3 зразків стануму (IV) оксиду до різних газових компонентів (Рис. 16(б)) свідчать про збільшення вказаних параметрів по відношенню до NO_2 .

Напрямок створення нанокомпозитів стануму (IV) оксиду з багатошаровими вуглецевими нанотрубками (MWCNT) також є перспективним шляхом одержання ефективних наноматеріалів, що мають підвищену чутливість до водню (Рис. 17). Порівняння чутливості 0D частинок SnO_2 та нанокомпозиту $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ (0,1 % мас. MWCNT) при різних концентраціях водню у газовому середовищі свідчить про більшу чутливість у композита в порівнянні з індивідуальною фазою стануму (IV) оксиду (Рис. 17). Проведені дослідження чутливості до водню плівок нанокомпозитів на основі стануму (IV) оксиду з різним вмістом багатошарових вуглецевих нанотрубок (10 % мас., 1 % мас. та 0,1 % мас.) підтверджують синергетичний ефект у нанокомпозитних структурах.

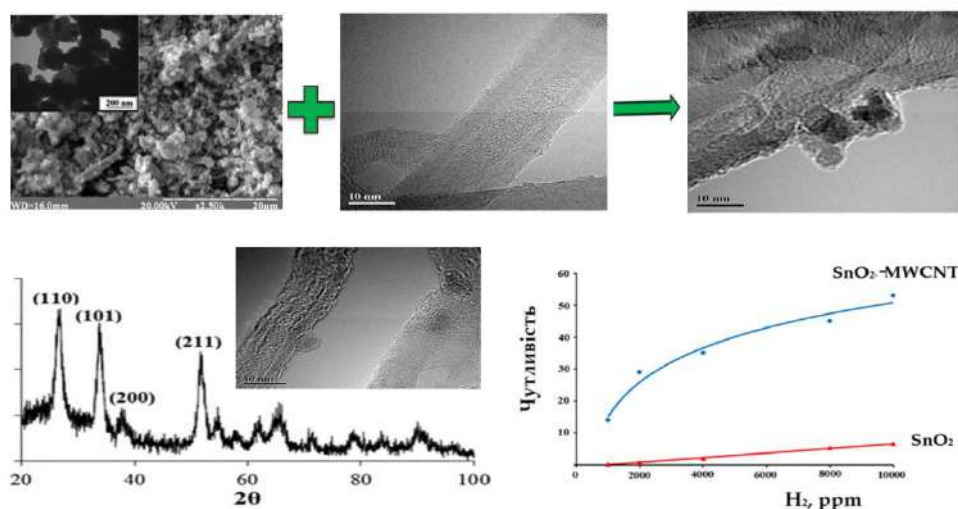


Рис. 17. Характеризація нанокомпозитів SnO_2 з багатошаровими вуглецевими нанотрубками і чутливість композиту $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ та індивідуальної фази SnO_2 до водню

Таким чином, показано, що морфологія і модифікування суттєво впливають на електричні та каталітичні (чутливість) властивості наноструктур стануму (IV) оксиду. Виявлено, що модифікування рідкісноземельними металами та аргентумом дозволяє збільшити не тільки чутливість, але й селективність 0D наноструктур SnO_2 , а при використанні нанокомпозитів SnO_2 -вуглецеві нанотрубки має місце збільшення чутливості до водню, що пояснюється синергетичним ефектом.

У шостому розділі представлені технологічні схеми одержання наноматеріалів і нанокомпозитів та їх опис. Також наведені результати пілотних і в умовах виробництва випробувань та впроваджень розроблених новітніх адсорбційних і каталітичних металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів.

Необхідність розробки уніфікованої схеми одержання одночасно декількох металоксидних наноматеріалів є цілком обґрунтованим рішенням через малотонажність даних виробництв. Схожість концентраційних і температурних параметрів дозволяє створити уніфіковані схеми отримання різних оксидів металів, що забезпечує суттєве зменшення витрат на закупівлю необхідного обладнання і значно зменшує необхідні площі для розміщення даного обладнання. В основу уніфікованої технологічної схеми одержання наноматеріалів оксидів металів

(Рис. 18(а)) покладено принцип модульності обладнання, що дозволяє без значних технологічних та виробничих витрат одержувати широкий спектр продукції.

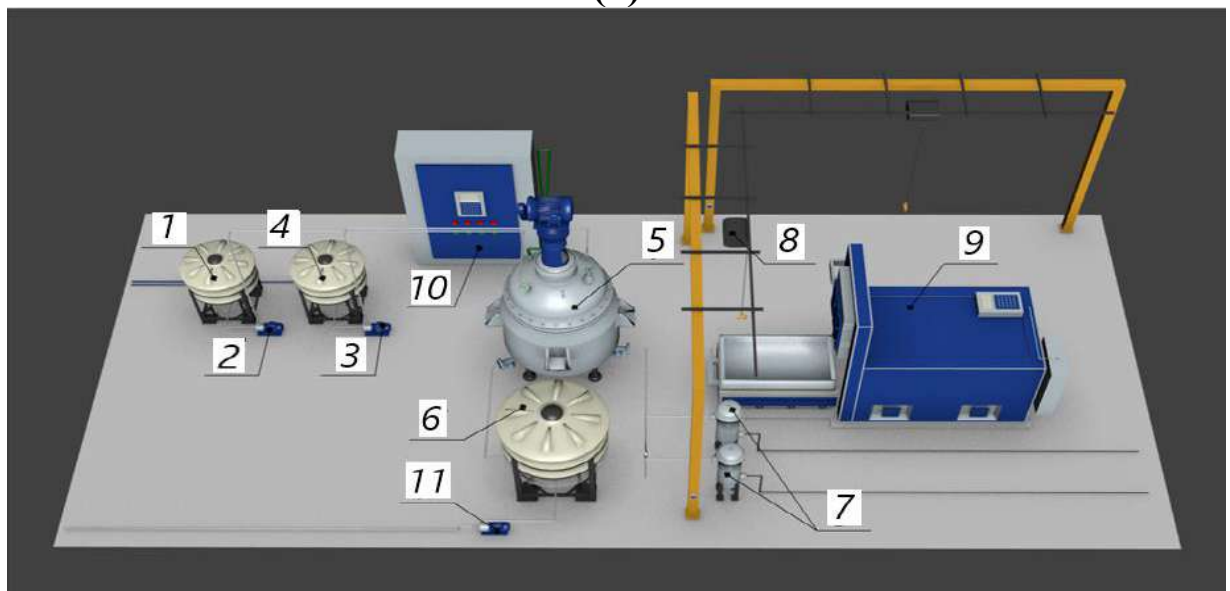
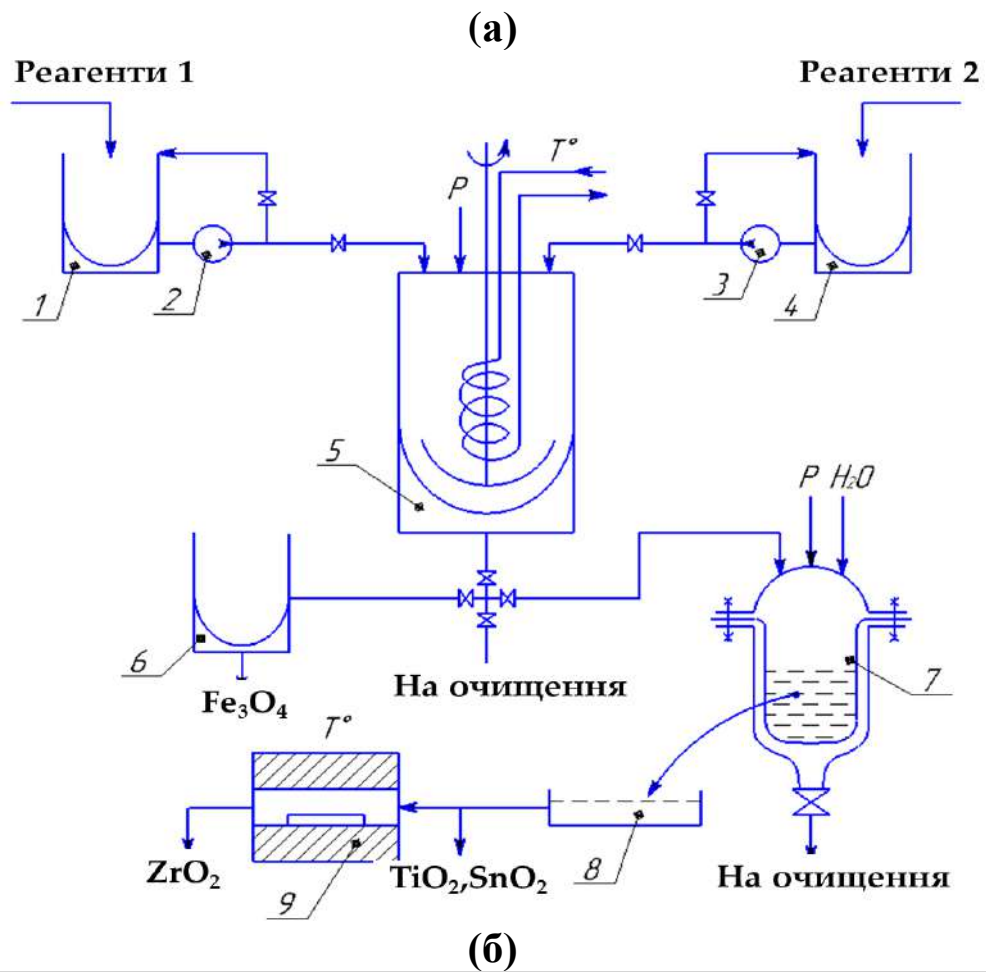


Рис. 18. Уніфікована принципова технологічна схема синтезу TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 і Fe_3O_4 : (а) – технологічна схема синтезу, (б) – 3D модель (вид зверху) розробленої уніфікованої схеми; 1, 4 – баки для приготування робочих розчинів; 2, 3, 11 – циркуляційні насоси; 5 – автоклавний реактор із контролем температури і перемішуванням; 6 – магнітний відстійник; 7 – система рукавного фільтрування; 8 – термостатований піддон; 9 – муфельна піч; 10 – щит автоматичного керування процесу синтезу

Процес отримання продукту починається з приготування реагентів в ємностях 1 та 4, де забезпечується інтенсивне перемішування циркуляційними насосами 2 та 3. Після приготування робочих розчинів вони дозуються в реактор-автоклав 5, де відбувається синтез. Для забезпечення необхідної температури в реакторі 5 передбачено занурені теплообмінні елементи. Після проведення синтезу відповідного оксиду металу реакційну масу вивантажують з реактору 5 за допомогою стисненого повітря (на схемі зображено знаком Р). У випадку синтезу магнетиту суспензія з реактору 5 направляється у магнітний відстійник 6, а у випадку отримання наноматеріалів TiO_2 , ZrO_2 та SnO_2 – до рукавного фільтру 7. У рукавному фільтрі 7 відбувається фільтрування суспензії через тканину з розміром пор 1 мкм, необхідний тиск у апараті 7 створюють стисненим повітрям. Готовий продукт механічно вивантажують на піддон з підігрівом 8 для первинного (або кінцевого) сушіння продукту. У разі необхідності термічної обробки продукт після піддону 8 направляють у муфельну піч 9, де відбувається процес прожарювання.

Додатково було розроблено 3D модель запропонованої уніфікованої схеми (Рис. 18(б)) для наочної демонстрації технологічного виробництва, згідно якої схема є компактною і може бути змонтована поблизу місця розташування споживачів продукції.

Розроблено технологічну схему отримання композиту Активоване вугілля- ZrO_2 (Рис. 19). Активоване вугілля марки БАВ подається до млина 1, де подрібнюється до фракції менше 63 мкм. Далі активоване вугілля транспортується за допомогою транспортера 2 до сит 3 для розділення на фракції. Активоване вугілля з розміром менше 63 мкм подається у бункер-дозатор 5 для транспортування у змішувач 8. Активоване вугілля з розміром більшим ніж 63 мкм повертається на додаткове подрібнення. З бункерів-дозаторів 6 та 7 вихідні реагенти (карбамід та оксихлорид цирконію) подаються у змішувач 8, з якого разом із водою та активованим вугіллям направляються у реактор синтезу 9.

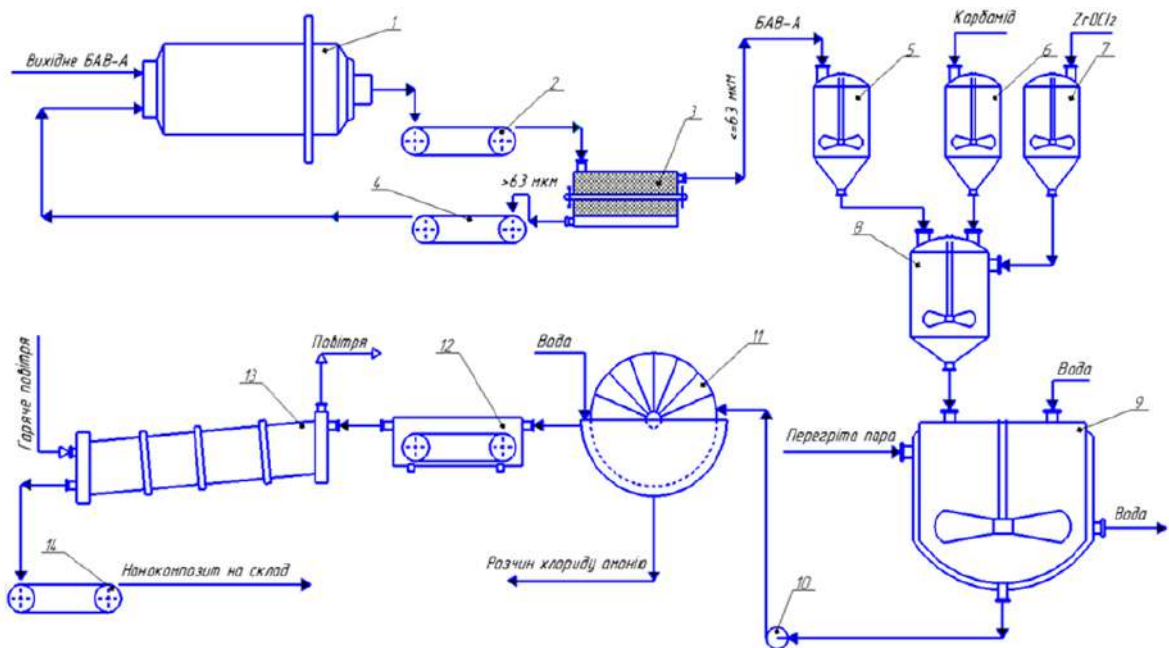


Рис. 19. Принципова технологічна схема одержання нанокompозиту Активоване вугілля- ZrO_2 : 1 – млин; 2, 4, 14 – транспортери; 3 – сита; 5, 6, 7 – бункери-дозатори для подачі реагентів; 8 – змішувач; 9 – реактор синтезу композиту; 10 – насос; 11 – фільтр; 12 – конвеєр з функцією підігріву; 13 – барабанна піч

Основні параметри синтезу: концентрація карбаміду – $2,5 \text{ моль/дм}^3$, співвідношення активованого вугілля до оксихлориду цирконію 1 : 1. Для нагрівання реакційного середовища до температури 368 K в сорочку реактора 9 подається перегріта пара. Тривалість синтезу становить 1 година. Після закінчення синтезу реакційна суспензія насосом 10 подається до фільтра 11, де розділяються тверда і рідка фази. Далі твердий осад за допомогою конвеєра 12, який оснащений підігрівом, потрапляє в барабанну піч 13. У печі 13 осад піддають термообробці за 573 K за допомогою гарячого повітря, з якої він надходить спочатку на транспортер, а потім на склад.

Запропоновано технологічну схему синтезу магнітного композиту на основі глинистої матриці – сапоніту (Рис. 20). Спочатку синтезують магнетит у вигляді магнітної рідини. Для її отримання використовують розчин $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ із співвідношенням, що становить $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1:2$, які з ємностей для зберігання дозуються в змішувач 5 за допомогою транспортерів 4. У змішувач 5 з баку 1 також дозується хлоридна кислота (на рівні 2 моль/дм^3 з співвідношенням $\text{Fe}^{2+} : \text{HCl} = 1:6$), та вода у співвідношенні 2:1 до маси розчинених кислотою солей, що поступає з резервуару 9. Приготована таким чином суміш направляється до реактору синтезу 7, куди також поступає розчин аміаку (25 % мас.) з баку 6.

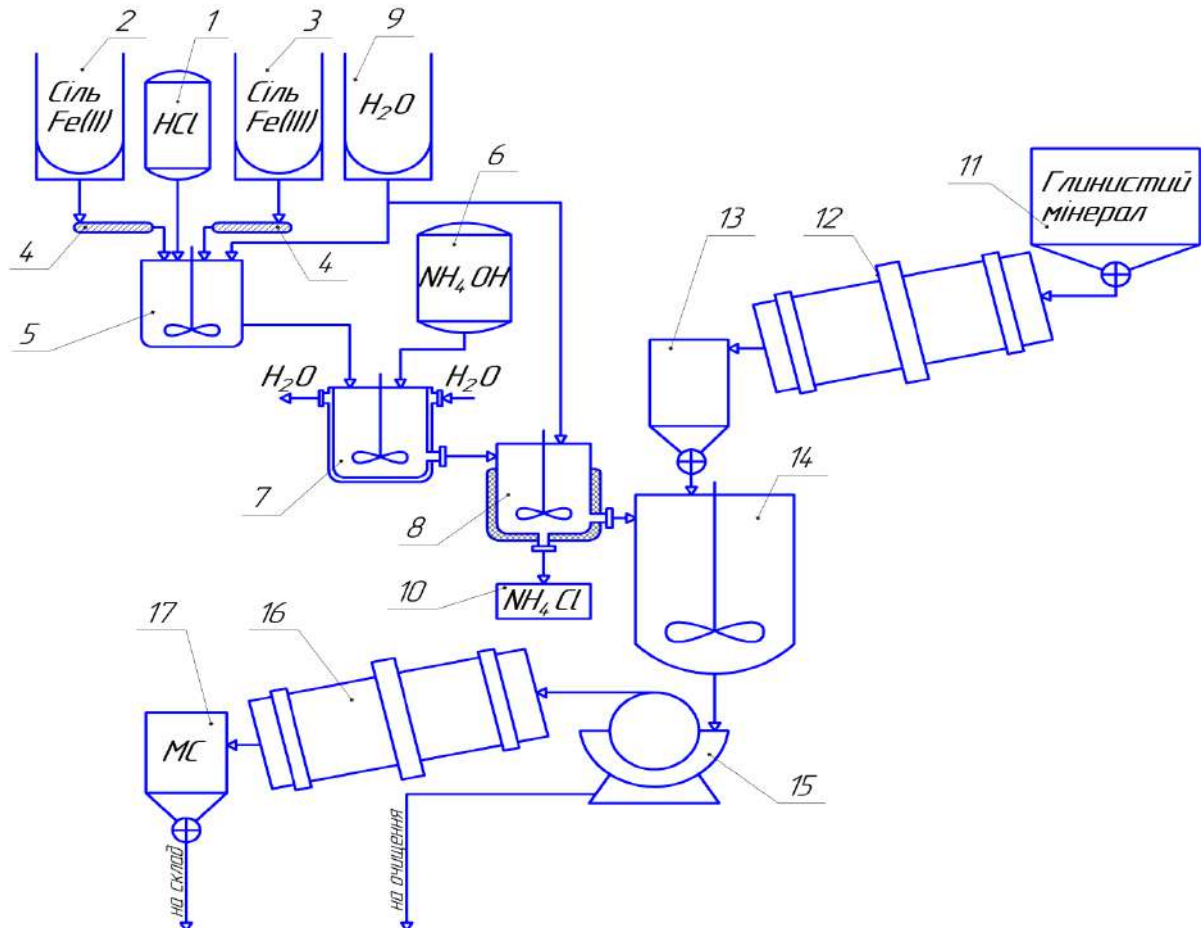


Рис. 20. Принципова технологічна схема одержання магнітного нанокompозиту Сапоніт- Fe_3O_4 : 1 – бак розчину HCl ; 2, 3 – ємності з солями Fe^{2+} і Fe^{3+} ; 4 – транспортер; 5 – змішувач; 6 – бак розчину NH_4OH ; 7 – реактор синтезу Fe_3O_4 ; 8 – електромагнітний сепаратор; 9 – бак із водою; 10 – збірник промивних вод; 11 – ємність з сапонітом; 12, 16 – барабанна сушарка; 13 – проміжна ємність; 14 – реактор синтезу; 15 – барабанний вакуум-фільтр; 17 – ємність для зберігання готового композиту

Реактор синтезу 7 оснащений мішалкою та регулятором рН, синтез магнетиту проходить при повільному та постійному перемішуванні за температури 313 К впродовж 30 хв. Після синтезу магнетит відділяють на електромагнітному сепараторі з одночасною його промивкою водою, що подається з баку 9. Промивні води поступають у збірник 10, а магнітна суспензія направляється на приготування композиту в реактор синтезу 14.

Сапоніт з ємності 11 поступає у сушарку барабанного типу 12 для просушування, після чого прямує в ємність-дозатор 13. З ємності 13 сапоніт дозується у реактор синтезу композиту 14. Тривалість синтезу композиту становить 30 хв, після чого суспензія композиту направляється у барабанний вакуум-фільтр 15. Відокремлений від водної фази композит поступає на остаточне зневоднення у барабанну сушарку 16, а потім у ємність 17 для зберігання.

Проведені пілотні та в умовах промисловості випробування і впровадження новітніх адсорбційних та каталітичних металоксидних наноматеріалів та нанокompозитів свідчать про перспективність їх використання. Пілотні випробування на підприємствах «УКРВОДБЕЗПЕКА», «ЛІТО» та «ФЛЮІДМЕНЕДЖМЕНТ» композитних фотокаталізаторів на основі титану (IV) оксиду для очищення водних розчинів від органічних забрудників (барвників та органічних спиртів) показали високу ефективність. Складено відповідні технологічні регламенти. Використання нанокompозиту Активоване вугілля-ZrO₂ дозволило знизити вміст йонів купруму та нікелю у гальванічних стічних водах до вимог технологічної води. Ефективність випробування тестового сенсорного елементу на основі 1D наноструктур SnO₂ для контролю газового середовища в умовах діючого підприємства «УКРХІМАНАЛІЗ» на вміст ацетону та етанолу були підтверджені паралельним контролем за аналітичним способом (ГОСТ 12.1.014-84). Проведені пілотні та напівпромислові випробування магнітного нанокompозиту Сапоніт-Fe₃O₄ з вмістом магнетиту 7 % мас. свідчать про перспективність його застосування для видалення аніонних ПАР в водних середовищах, утилізації хімічних засобів захисту рослин, очищення питної та стічної вод м. Хмельницького. В усіх випадках вода після очищення відповідала вимогам. Окрім цього використання магнітного нанокompозиту було ефективним для зниження кислотності турбінних, гідравлічної і моторної олів. Запропоновано шляхи регенерації та утилізації у бетонні вироби відпрацьованих сорбентів.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу науково-прикладну проблему створення новітніх ефективних адсорбційних та каталітичних наноматеріалів і нанокompозитів на основі TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Fe₃O₄ для екологічних застосувань, а саме, для підвищення екологічної безпеки. У результаті проведення теоретичних і експериментальних досліджень узагальнено та поглиблено наукові знання цілеспрямованого синтезу металоксидних наноматеріалів і нанокompозитів екологічного призначення, на основі яких розроблено наукові засади їх синтезу в залежності від цільового використання. Розроблено уніфіковану технологічну схему їх одержання, технологічні умови синтезу монокристалічних наноструктур різної морфології та схеми створення металоксидних нанокompозитів.

1. Виявлено взаємозв'язок між умовами золь-гель і гідротермального синтезів TiO₂, ZrO₂, SnO₂ та їх адсорбційно-структурними характеристиками і показано, що найбільш значущими параметрами є: температури синтезу та кінцевої

температурної обробки (у випадку золь-гель методу); реакційне середовище (у випадку гідротермального методу). Визначено, що гідротермальним методом отримуються металоксидні порошки з різноманітними пористими структурами і високими значеннями питомої площі поверхні (від $166 \text{ м}^2/\text{г}$ до $294 \text{ м}^2/\text{г}$).

2. У результаті системного вивчення дифракційними методами структури TiO_2 , що отримувався різними способами, встановлено наступну закономірність: розмір кристаліту для модифікації анатазу коливається в діапазоні від 2 до 5 нм, а розмір кристаліту для модифікації рутилу становить 6 нм і вище. Аналогічна закономірність одержана і для цирконію (IV) оксиду: кубічний ZrO_2 утворюється з розміром кристаліту до 5 нм, тетрагональна його модифікація – від 5 нм до 30 нм, а моноклінна фаза – більше ніж 30 нм, що дозволяє маніпулювати модифікацією TiO_2 та ZrO_2 без допантів.

3. Детальний аналіз фотокаталітичних властивостей титану (IV) оксиду виявив, що чиста рутильна модифікація є більш активною до катіонних барвників, а анатазна – до аніонних. Винайдено, що тип реакційного середовища у процесі синтезу та ступінь кристалічності синтезованих наноматеріалів на основі TiO_2 не мають вагомego впливу на їх фотокаталітичну активність.

4. Показано, що модифікування титану (IV) оксиду оксидами ітрію і ніобію на рівні 1 % мас. збільшує його адсорбційно-фотокаталітичну активність (від 2 до 4 разів) відносно барвників різної природи при незначних змінах в текстурних та оптичних характеристиках TiO_2 . Винайдений факт підтверджується й у випадку модифікування стануму (IV) оксиду оксидами гадолінію і ербію (від 1 % мас. до 5 % мас.), в результаті чого збільшується чутливість та селективність до ізопропанолу у модифікованого гадолінієм (III) оксидом SnO_2 та до нітрогену (IV) оксиду у модифікованого ербієм (III) оксидом SnO_2 . Таким чином, модифікування оксидів металів оксидами рідкісноземельних металів є потужним шляхом покращення їх фотокаталітичної активності, газової чутливості та селективності.

5. У результаті експериментальних досліджень синтезу адсорбційних наноматеріалів на основі ZrO_2 встановлено, що використання гомогенного (безградієнтного) осадження дозволяє цілеспрямовано керувати розмірами кристалітів цирконію (IV) оксиду, а отже і його фазовою та структурними характеристиками в широкому діапазоні; а синтезований методом гомогенного осадження наноккомпозит – «Активоване вугілля- ZrO_2 » має значно більшу СОЄ, аніж його індивідуальні фази (у 4,5–7,5 разів у порівнянні з цирконієм (IV) оксидом та у 2,2–2,4 рази порівняно з активованим вугіллям).

6. Науково обґрунтовано шляхи створення магнітних наноккомпозитів та експериментально встановлено, що магнітний модифікатор (магнетит) у складі наноккомпозитів отримується у вигляді однодомених наночастинок із суперпарамагнітними властивостями. Останні не тільки надають магнітні властивості наноккомпозитам, але й значно покращують структурно-адсорбційні характеристики і збільшують адсорбційну ємність по відношенню до забруднювачів різної природи. Подальше модифікування магнітних наноккомпозитів дихалькогенідами металів дозволяє маніпулювати кількістю кислотно-основних центрів Льюїса та Бренстеда на поверхні твердої фази, що дає змогу створювати магнітні наноккомпозити із заданими кислотними властивостями.

7. Встановлено технологічні особливості синтезу монокристалічних наночастинок SnO_2 різної морфології (0D та 1D наноструктури) методом CVD. Проведене порівняння одержаних для 0D та 1D наноструктур SnO_2 вольт-амперних характеристик вказує на різний механізм електропровідності в цих структурах: в

0D наночастинках він є характерним для напівпровідників, а в 1D наноструктурах з'являється так званий тунельний ефект. Встановлені закономірності свідчать про перспективність створення високочутливих хеморезистивних сенсорів на основі 1D наноструктур SnO_2 . Це підтверджується винайденою високою чутливістю 1D наноструктур по відношенню до ацетону, водню та ізопропанолу.

8. Для нанокompозитів Активоване вугілля- ZrO_2 , Сапоніт- Fe_3O_4 і SnO_2 -вуглецеві нанотрубки виявлено посилення сорбційних та каталітичних властивостей у порівнянні з індивідуальними їх фазами за рахунок синергетичного ефекту. Встановлено, що синергетичний ефект пов'язаний з покращенням структурних характеристик та утворенням великої кількості кислотно-основних центрів, що свідчить про можливість отримання новітніх ефективних матеріалів шляхом створення нанокompозитів.

9. Розроблено уніфіковану технологічну схему синтезу металоксидних наноматеріалів і обґрунтовано її економічність, яка дозволяє одержувати наноматеріали на основі оксидів металів TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 . Обґрунтовано технологічні режими CVD синтезу наноструктур SnO_2 різної морфології. Розроблено принципові технологічні схеми створення нанокompозитів: «Активоване вугілля- ZrO_2 » і «Сапоніт- Fe_3O_4 ».

10. Отримані в результаті виконання даного дослідження теоретичні, технологічні та методичні розробки використовуються на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології в курсах «Інноваційні неорганічні технології», «Структурна неорганічна хімія» та «Нанотехнології у фармацевтичній та медичній галузях». Наявні акти впровадження у навчальний процес та підготовлено і опубліковано 3 підручника.

11. Випробуваннями у пілотних і виробничих умовах та провадженнями доведена практична доцільність і ефективність застосування новітніх адсорбційних та каталітичних металоксидних наноматеріалів і нанокompозитів для очищення стічних вод автомийок, видалення йонів важких металів з водних об'єктів, деструкції органічних полутантів у водних середовищах, регенерації відпрацьованих мастил, очищення біодизельного палива з можливістю їх подальших регенерації та утилізації.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Sohal M.K., Mahajan A., Gasso S., Nahirniak S.V., **Dontsova T.A.**, Singh R.C. Modification of SnO_2 surface oxygen vacancies through Er doping for ultralow NO_2 detection. *Materials Research Bulletin*. 2021. Vol. 133. P. 111051. doi:10.1016/j.materresbull.2020.111051 (**Іноземне видання**, Scopus, Web of Science)

Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, написання статті.

2. **Dontsova T.**, Yanushevskaya L. Mineral-Based Magnetic Nanocomposite Sorbents. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2020. №1(26). P. 26-35. doi:10.20535/2218-93002612020199286 (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.

3. Kutuzova A.S., **Dontsova T.A.**, Linyucheva O.V. Nanocomposites Based On TiO_2 - SnO_2 : Influence Of Acid-Based And Structural-Adsorption Properties On The

- Photocatalytic Activity. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2020. №1. P. 67-79. doi:10.20535/kpi-sn.2020.1.198020. (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus)
Особистий внесок – керування експериментальними дослідженнями, написання статті
4. Сергієнко А.О., **Донцова Т.А.**, Янушевська О.І., Нагірняк С.В., Ahmad Hosseini-Bandegharai. Ceramic membranes: new trends and prospects (short review). *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2020. № 2(27). P. 4-31. (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus)
Особистий внесок – аналіз літературних джерел, написання статті
5. Yanushevska O.I., **Dontsova T.A.**, Aleksyk A.I., Vlasenko N.V., Didenko O.Z., Nypadymka, A.S. Surface And Structural Properties Of Clay Materials Based On Natural Saponite. *Clays and Clay Minerals*. 2020. Vol. 68(5). P. 465-475. doi:10.1007/s42860-020-00088-4 (**Іноземне видання**, Scopus, Web of Science)
Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті
6. **Dontsova T.A.**, Kutuzova A.S., Bila K.O., Kyrii S.O., Kosogina I.V., Nechyporuk, D. O. Enhanced Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ Binary Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*. 2020. P. 1-13. doi:10.1155/2020/8349480 (**Іноземне видання**, Scopus, Web of Science)
Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті
7. Kutuzova A., **Dontsova T.**, Kwapinski W. $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ Nanocomposites: Effect of Acid-Base and Structural-Adsorption Properties on Photocatalytic Performance. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020. Vol. 30(8). P. 3060-3072. doi:10.1007/s10904-020-01467-z (**Іноземне видання**, Scopus, Web of Science)
Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті
8. Nahirniak S., **Dontsova T.**, Dusheiko M., Smertenko P., Kwapinski W. Effect of SnO_2 structure morphology on their electrical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. Vol. 31(24). P. 21934-21947. doi:10.1007/s10854-020-04697-6 (**Іноземне видання**, Scopus, Web of Science)
Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті
9. Valter K., **Dontsova T.**, Nahirniak S., Kontseva M. Calculation And 3D Model Of The Photocatalytic Panel Reactor For Dyes And Phenol Degradation. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2019. № 1(24). P. 5-15. doi:10.20535/2218-93002412019172902 (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus)
Особистий внесок здобувача – аналітичний огляд літератури за проблематикою досліджень, керування експериментальними дослідженнями, написання статті
10. **Dontsova T.A.**, Nahirniak S.V., Astrelin I.M. Metaloxide Nanomaterials and Nanocomposites of Ecological Purpose. *Journal of Nanomaterials*. 2019. Vol. 2019. Article ID 5942194. doi:10.1155/2019/5942194 (**Іноземне видання**, Scopus, Web of Science)
Особистий внесок – аналіз літературних джерел, аналітичний огляд за темою дослідження, написання статті
11. **Dontsova, T.A.**, Krimets, G.V., Melnichuk, O.V. Influence of the synthesis method on the structural and sorption characteristics of tin (IV) oxide *Voprosy Khimii I*

Khimicheskoi Tekhnologii. 2018. Vol. 6. P. 23-28. doi:10.32434/0321-4095-2018-121-6-23-28. (Фахове видання категорії A, Scopus, Web of Science)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

12. Kutuzova A.S., **Dontsova T.A.** Characterization and properties of $\text{TiO}_2\text{--SnO}_2$ nanocomposites, obtained by hydrolysis method. *Applied Nanoscience*. 2018. Vol. 9(5). P. 873-880. doi:10.1007/s13204-018-0754-4 (**Іноземне видання**, Scopus, Web of Science)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

13. **Dontsova T.A.**, Yanushevskaya E.I., Nahirniak S.V., Makarchuk O.V., Ivanets A.I., Roshchina M.Y., Kulikov L.M. Directional Control of the Structural Adsorption Properties of Clays by Magnetite Modification. *Journal of Nanomaterials*. 2018. Vol. 2018. Article ID 6573016 . doi:10.1155/2018/6573016 (**Іноземне видання**, Scopus, Web of Science)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

14. Makarchuk O., **Dontsova T.**, Perekos A., Skoblik A., Svystunov Y. Magnetic Mineral Nanocomposite Sorbents for Wastewater Treatment. *Journal of Nanomaterials*. 2017. Vol. 2017. Article ID 8579598. doi:10.1155/2017/8579598 (**Іноземне видання**, Scopus, Web of Science)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

15. **Dontsova T.A.**, Kulikov L.M., Astrelin I.M. Adsorption-photocatalytic properties of micronic and graphene (2D) nanoparticles of molybdenum dichalcogenides. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2017. Vol. 39(3). P. 132-137. doi:10.3103/s1063455x1703002x (Фахове видання категорії A, Scopus, Web of Science)

Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, написання статті

16. Nagirnyak S., **Dontsova T.** Effect of modification/doping on gas sensing properties of SnO_2 . *Nano Research & Applications*. 2017. Vol. 3(2). P. 1-7 doi:10.21767/2471-9838.100025 (**Іноземне видання**, Index Copernicus)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженнями, написання статті

17. Makarchuk O.V., **Dontsova T.A.** Removal of Spent Nanocomposites Sorbents by Magnetic Separation. *Nano Research & Applications*. 2018. Vol. 04(01). doi:10.21767/2471-9838.100032 (**Іноземне видання**, Index Copernicus)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженнями, написання статті

18. **Dontsova T.A.**, Nagirnyak S.V., Zhorov V.V., Yasiievych Y.V. SnO_2 nanostructures: Effect of processing parameters on their structural and functional properties. *NanoScale Research Letters*. 2017. Vol. 12(1). P. 1-7 doi:10.1186/s11671-017-2100-2 (**Іноземне видання**, Scopus, Web of Science)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

19. Nagirnyak S.V., Lutz V.A., **Dontsova T.A.**, Astrelin I.M. Synthesis and Characterization of Tin(IV) Oxide Obtained by Chemical Vapor Deposition

Method. *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11(1). Article ID 343. doi:10.1186/s11671-016-1547-x (**Іноземне видання**, Scopus, Web of Science)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

20. Makarchuk O.V., **Dontsova T.A.**, Astrelin I. M. Magnetic Nanocomposites as Efficient Sorption Materials for Removing Dyes from Aqueous Solutions. *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11(1). Article ID 161. doi:10.1186/s11671-016-1364-2 (**Іноземне видання**, Scopus, Web of Science)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

21. Makarchuk O.V., **Dontsova T.A.** Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents. *Journal of Water Security*. 2016. Vol. 2(1). p. 1-9. doi:10.15544/jws.2016.003 (**Іноземне видання**, Chemical Abstract, Index Copernicus)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженнями, написання статті

22. Реброва К.С., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М. Стануму (IV) оксид, отриманий золь-гель методом, як матеріал для газових сенсорів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. 2016. 49. С. 7-12. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/vcpimtck_2016_49_4 (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженнями, написання статті

23. Makarchuk O.V., **Dontsova T.A.** Removal of polyphosphates from wastewater by magnetic composite mineral sorbents. *European Chemical Bulletin*. 2016. Vol. 5. No.12. P. 515-523. doi: <http://dx.doi.org/10.17628/ecb.2016.5.515-523> (**Іноземне видання**, Chemical Abstract)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженнями, написання статті

24. Михайленко Н.О., Макаrchук О.В., **Донцова Т.А.**, Горобець С.В., Астрелін І.М. Очищення забруднених водних систем магнітокерованими сапонітовими сорбентами. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. № 4/10(76). С. 13-20. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.46573 (Фахове видання категорії А, Scopus, Web of Science)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

25. Makarchuk O.V., **Dontsova T.A.**, Astrelin I. M. Magnetic Clay Sorbent for the Removal of Dyes from Aqueous Solutions. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2015. Vol. 0(6). P. 109-114. doi:10.20535/1810-0546.2015.6.57060 (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus)

Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

26. Макаrchук О.В., **Донцова Т.А.** Сорбційне вилучення барвників з води нанокмпозиційним магнітокерованим мінеральним сорбентом. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2015. №2(17). С. 62-72. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vvt_2015_2_8. (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus)

Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

27. Nagirnyak S.V., **Dontsova T.A.**, Astrelin I.M. One-dimensional tin (IV) oxide nanostructures as gas-sensing materials. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2015. № 5. С. 119-128. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/NVKPI_2015_5_17 (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus)

Особистий внесок здобувача – теоретичними та керування експериментальними дослідженнями, написання статті

28. **Донцова Т.А.** Характеристика та перспективи використання титану (IV) оксиду у водоочищення (Огляд). *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2015. №1(16). С. 66-72. doi:10.20535/2218-93001612015137579 (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus)

29. Fedenko Y., **Dontsova T.**, Astrelin I. Physico-Chemical and Sorptive Properties of Nanocomposites Based on Zirconium Oxide. *Chemistry & Chemical Technology*. 2014. Vol 8(1). P. 51-55. doi:10.23939/chcht08.01.051 (Фахове видання категорії А, Scopus, Web of Science)

Особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

30. Феденко Ю.М., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М., Романюк А.О., Литвиненко А.О. Сорбенти на основі наноккомпозитів "цирконій(IV) оксид – активоване вугілля. *Хімічна промисловість України*. 2013. № 1. С. 6-10. (Фахове видання)

Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

31. Феденко Ю.М., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М. Характеристика і структура нанодисперсного цирконій (IV) оксиду, синтезованого різними методами. *Наноструктурное материаловедение*. 2013. №2. С. 15-24. (Фахове видання)

Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

32. Феденко Ю.М., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М. Структура і морфологія порошків оксиду цирконію (IV), одержаних термічним методом із різних прекурсорів. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2012. № 3. С. 133-136. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/NVKPI_2012_3_23 (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus)

Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

33. Нагірняк С.В., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М., Алексєєв О.Ф., Романенко Ю.М. Синтез і характеристика нанодисперсних порошків оксиду стануму (IV) з оксалату стануму (II). *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2012. № 2(82). С. 151–155. Режим доступу: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/36635> (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus)

Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті

34. Янушевська О.І., Тивоненко А. В., **Донцова Т.А.** Спосіб синтезу мезопористого метастабільної кубічної модифікації нанодисперсного порошку цирконію (IV) оксиду: пат. 137439 Україна: МПК (2019.01) B01J 20/20 (2006.01), B82Y 30/00. № 201902549; заявл. 15.03.2019; опубл. 25.10.2019, Бюл. №20.

Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації

35. Башмаков І.В., **Донцова Т.А.**, Нагірняк С.В., Янушевська О.І., Алісова В.В. Спосіб синтезу мезопористого наноструктурного порошку SnO₂: пат.

136554 Україна: МПК (2019.01) B01J 20/20 (2006.01), B82Y 30/00 C01G 19/08 (2006.01). № 201902023; заявл. 28.02.2019; опубл. 27.08.2019, Бюл. №16.

Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації

36. Квашук В.В., Макарчук О.В., **Донцова Т.А.**, Куліков Л.М. Спосіб синтезу магнітного сорбенту на мінеральній основі: пат. 125383 Україна: МПК B01J 20/02 (2006.01), C01G49/08 (2006.01). № 201711567; заявл. 21.11.2017; опубл. 10.05.2018, Бюл. № 9.

Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації

37. Макарчук О.В., Мікульонок І.О., **Донцова Т.А.** Магнітний відстійник: пат. 119810 Україна: МПК B03C 1/03(2006.01), B03C 1/08(2006.01). № 201703722; заявл. 18.04.2017; опубл. 10.10.2017, Бюл. № 19.

Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації

38. Люц В.А., Нагірняк С.В., **Донцова Т.А.** Спосіб синтезу одновимірних наноструктур стануму (IV) оксиду: пат. 110032 Україна: МПК (2016.01) C01G 19/02, B82Y40/00. №201602189; заявл. 09.03.2016; опубл. 26.09.2016, Бюл. №18.

Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації

39. Макарчук О.В., **Донцова Т.А.**, Співак В.В. Спосіб синтезу магнітокерованого сорбенту на мінеральній основі: пат. 98825 Україна: МПК B01J 20/02 (2006.01), C01G 49/08 (2006.01). № 201412241; заявл. 13.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9.

Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації

40. Макарчук О.В., **Донцова Т.А.**, Співак В. В. Спосіб вилучення органічних забруднювачів із водного середовища: пат. 98815 Україна: МПК C02F 1/28 (2006.01). № 201412127; заявл. 10.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9.

Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації

41. Нагірняк С.В., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М. Спосіб синтезу нанодисперсного стануму (IV) оксиду: пат. 98761 Україна: МПК (2015.01) C01G 19/00, B82B 1/00. № 201411343; заявл. 17.10.2014; опубл. 12.05.2015, бюл. №9.

Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації

42. Феденко Ю.М., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М. Спосіб синтезу композиту «активоване вугілля – оксид цирконію (IV)»: пат. 78674 України: МПК C01B 13/18 (2006.01). №201211476; заявл. 04.10.2012; опубл. 25.03.2013, Бюл. № 6.

Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації

43. Феденко Ю.М., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М. Спосіб синтезу метастабільної тетрагональної модифікації нанодисперсного порошку оксиду цирконію (ZrO₂): пат. 68399 Україна: МПК C01B 13/18 (2006.01). №201110340; заявл. 23.08.2011 р.; опубл. 26.03.2012, Бюл. №6.

Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації

44. Yanushevskaya O., **Dontsova T.**, Nahirniak S., Alisova, V. TiO₂–ZnO Nanocomposites for Photodegradation of Dyes in Water Bodies. Springer Proceedings in

Physics Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications/ In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics. Springer, Cham., 2020. vol 246. P. 719-731. doi:10.1007/978-3-030-51905-6_49 (Матеріали міжнародної конференції, Scopus)

45. Kutuzova A., **Dontsova T.** TiO₂-SnO₂ Nanocomposites Obtained by Hydrothermal Method. 2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP): materials of International Conference, Zatoka, Ukraine, 9-14 Sept. 2018. Zatoka, Article ID 19210946. doi:10.1109/nap.2018. (Матеріали міжнародної конференції, Scopus)

46. Makarchuk O.V., **Dontsova T.A.**, Perekos A.E. Magnetic Nanocomposite Sorbents on Mineral Base. Springer Proceedings in Physics Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications: monograf. Springer, Cham., 2017. P. 705-719. doi:10.1007/978-3-319-56422-7_54 (Матеріали міжнародної конференції, Scopus)

47. Makarchuk O., **Dontsova T.**, Krymets G. Magnetic mineral nanocomposite sorbents for removal of surfactants. 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP): materials of International Conference, Odessa, Ukraine, 10-15 Sept. 2017, Odessa 2017. Article ID 17418899. doi:10.1109/nap.2017.8190406 (Матеріали міжнародної конференції, Scopus)

48. Kutuzova A., **Dontsova T.** Synthesis, characterization and properties of titanium dioxide obtained by hydrolytic method. 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP): materials of International Conference, Odessa, Ukraine, 10-15 Sept. 2017. Odessa, 2017. Article ID 17418750 doi:10.1109/nap.2017.8190182 (Матеріали міжнародної конференції, Scopus)

49. Nagirnyak S., Lutz V., **Dontsova T.**, Astrelin I. The Effect of the Synthesis Conditions on Morphology of Tin (IV) Oxide Obtained by Vapor Transport Method. Springer Proceedings in Physics Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. 2016. P. 331-341. doi:10.1007/978-3-319-30737-4_28 (Матеріали міжнародної конференції, Scopus)

50. **Dontsova T.**, Ivanenko I., Astrelin I. Synthesis and Characterization of Titanium (IV) Oxide from Various Precursors. Springer Proceedings in Physics Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies. 2015. P. 275-293. doi:10.1007/978-3-319-18543-9_19 (Матеріали міжнародної конференції, Scopus)

АНОТАЦІЯ

Донцова Т.А. Металоксидні наноматеріали та наноккомпозити екологічного призначення. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 «Технологія неорганічних речовин». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена створенню новітніх наноматеріалів та наноккомпозитів на основі TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Fe₃O₄ для підвищення екологічної безпеки. Наноматеріали та наноккомпозити на основі TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Fe₃O₄ синтезовані методами хімічного осадження, золь-гель технологією, гідротермальним способом синтезу та CVD методом. Доведено, що метод синтезу, тип прекурсорів та параметри синтезу мають значний вплив на їх фазовий склад, наноструктурність, структурно-адсорбційні характеристики та сорбційно-

(фото)каталітичні властивості. Встановлено, що найбільш перспективними методами синтезу є: для фотокаталітичних наноматеріалів на основі TiO_2 – гідротермальний метод; для сорбційних наноматеріалів на основі ZrO_2 – метод гомогенного осадження; для хеморезистивних наноматеріалів на основі SnO_2 – метод синтезу з газової фази (метод CVD); для магнітних наноматеріалів на основі Fe_3O_4 – метод гетерогенного осадження. Показано, що у результаті модифікування наноматеріалів на основі TiO_2 покращуються структурні характеристики та фотокаталітичні властивості. Створення нанокомпозитів на основі TiO_2 , ZrO_2 , Fe_3O_4 дозволяє отримувати наноматеріали, які різняться текстурними, магнітними та поверхневими властивостями у широкому діапазоні. Для усіх випадків виявлено синергетичні ефекти, що пов'язані з покращенням текстурних характеристик та появою великої кількості активних центрів на їх поверхні.

Розроблено уніфіковану технологічну схему отримання металоксидних наноматеріалів TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 . Запропоновано спосіб синтезу монокристалічних наноструктур SnO_2 та принципові технологічні схеми синтезу нанокомпозитів: «Сапоніт- Fe_3O_4 » і «Активоване вугілля- ZrO_2 », які є простими та легкокеруваними.

Ключові слова: металоксидні наноматеріали, нанокомпозити, сорбенти, фотокаталізатори, каталітичні чутливі шари, адсорбційно-фотокаталітичні властивості, структурно-сорбційні характеристики, синергетичний ефект, уніфікована технологічна схема, наноструктури різної морфології.

ABSTRACT

Dontsova T.A. Metal oxide nanomaterials and nanocomposites for ecological purposes. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a doctorate of technical science degree in speciality 05.17.01 "Technology of inorganic substances". – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the creation of the newest nanomaterials and nanocomposites based on TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 for ecological applications with the subsequent development of unified technological scheme for the synthesis of TiO_2 , ZrO_2 , Fe_3O_4 individual phases, technological conditions for obtaining single-crystal SnO_2 nanostructures of different morphology and technological schemes for creating nanocomposites of different composition.

Individual TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 nanomaterials and nanocomposites based on them were synthesized by chemical precipitation, sol-gel technology, hydrothermal and CVD methods. It is established that the synthesis method, precursor type and synthesis parameters have a significant influence on composition, nanostructurality, structural-adsorption characteristics and sorption-(photo)catalytic properties of nanomaterials.

The following regularity was found: crystallite size for rutile modification is 6 nm and higher, while crystallite size for anatase modification varies in the range of 2–5 nm. It was found that hydrothermal synthesis resulted in a more universal photocatalyst, the activity of which is commensurate with the commercial photocatalyst. Herewith, rutile modification is more active to the cationic dye, while anatase – to the anionic one. It was established that the degree of crystallinity has no significant effect on photocatalytic activity, and the effect of the reaction medium is insignificant. For the synthesis of zirconium (IV) oxide, the most promising is the method of homogeneous precipitation, which allows obtaining of different phase compositions by adjusting synthesis

parameters. Determined structural-adsorption and ion-exchange characteristics of these samples indicate a greater prospect of the amorphous phase of zirconium (IV) oxide for usage in sorption processes. The use of different methods (sol-gel technology, hydrothermal method and synthesis from the gas phase) for the synthesis of tin (IV) oxide allows obtaining of various porous structures of SnO_2 powders. Obtained current-voltage characteristics for SnO_2 indicate greater prospects of CVD method for producing catalytic films and their usage in chemoresistive gas sensors.

Modified titanium (IV) oxide by rare earth metals in the form of yttrium and niobium oxides has greater photocatalytic activity compared to unmodified TiO_2 , and in the case of removal of antibiotics with their participation almost complete destruction takes place. Modification SnO_2 of different morphology with argentum has different effect on their sensitivity to acetone: in case of 1D structures, sensitivity disappears, while in the case of 0D structures, it increases. Modification of 0D SnO_2 structures with gadolinium and erbium oxides also increases their sensitivity towards isopropyl alcohol and nitrogen (II) oxide, respectively, and, as has been shown, selectivity. Creation of SnO_2 -carbon nanotubes nanocomposites can significantly increase sensitivity to hydrogen compared to individual phases, which indicates emergence of synergistic effects in nanocomposite structures. Comparison of the properties of the obtained composite with its individual phases indicates present synergistic effect: static exchange capacity to both cations and anions and the adsorption activity to iron ions increase. Analysis of the obtained structural-adsorption and magnetic characteristics of magnetic composites with saponite, paligorskite and spondyl clay shows that in all cases, modification with magnetite leads first to the formation of a bimodal porous structure with subsequent blocking of native clay pores. Due to the increase of the specific surface area with the increase of magnetite content, it can be stated that formation of a secondary porous structure on the clay surface takes place. It was found that nanocomposites with magnetite content of 2% and 4% have superparamagnetic properties, which is also confirmed by Mössbauer spectroscopy. It was established that the triple magnetic nanocomposite containing MoS_2 nanoparticles demonstrates significant increase in adsorption capacity relative to cationic and anionic dyes. Thus, it is experimentally confirmed that creation of nanocomposites based on TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 leads to obtaining of materials with better properties compared to individual phases due to appearance of synergistic effects, which showed prospects of their use in sorption-photocatalytic and catalytic processes.

A unified technological scheme for obtaining metal oxide nanomaterials has been developed and its economic rationality has been substantiated, which, moreover, requires a small area to accommodate this production and allows obtaining of several metal oxides (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_3O_4). A method for the synthesis of single-crystal SnO_2 nanostructures of different morphology is proposed and recommendations for the directed synthesis of metal oxide nanomaterials are developed, taking into account the intended purpose. Basic technological schemes of nanocomposite synthesis have been developed: «Saponite- Fe_3O_4 » and «Activated carbon- ZrO_2 », which are simple and easy to operate. Preliminary calculations indicate the prospects for the implementation of these schemes in order to obtain new domestic nanocomposite sorption materials for usage in water treatment systems.

Keywords: metal oxide nanomaterials, nanocomposites, sorbents, photocatalysts, catalytic sensitive layers, adsorption-photocatalytic properties, structural-sorption characteristics, synergetic effect, unified technological scheme, nanostructures of different morphology.